

TESIS DOCTORAL

Doctorado en Ingeniería.
Mención: Procesamiento de Señales e
Imágenes

“Desarrollos de sistemas fotoacústicos,
mejoras en la adquisición y procesamiento
de señales provenientes de trazas
gaseosas de múltiples componentes”

Autor: Nicolás Zajarevich

Director de Tesis: Dra. Verónica Slezak

Co Director de Tesis: Lic. Alejandro Peuriot

Buenos Aires - 2015

Resumen

La espectroscopía fotoacústica (FA) para detección de gases es una técnica muy sensible, selectiva y de amplio rango dinámico, con una gran variedad de aplicaciones. El fenómeno físico en el que está basada consiste en la generación de ondas acústicas a partir de la conversión a calor de radiación electromagnética, tanto UV-visible como infrarroja, absorbida por algunas especies moleculares. Las propiedades de esta técnica hacen que sea interesante para medir concentración de trazas gaseosas o detectar la presencia de ciertas sustancias, por ser contaminantes o peligrosas. También resulta adecuada para diagnóstico de enfermedades o indicadores de procesos.

Un sistema FA consiste básicamente de tres partes: la fuente que excita las moléculas, la cavidad acústica que contiene la muestra a medir y el sistema de adquisición y procesamiento de la señal. La técnica FA ha sido utilizada por una gran diversidad de autores. Sin embargo no hay muchos estudios en cuanto al procesamiento de la señal obtenida mediante un micrófono, que se encuentra en el recinto que contiene la muestra, cuando más de una especie molecular absorbe la radiación incidente. Debido al amplio espectro de aplicación también existe un gran campo de investigación que consiste en introducir mejoras al sistema FA, cuya fuente de excitación es por lo general un láser. Es interesante que esta fuente sea sintonizable porque permitiría distinguir distintas especies en base a diferencias en los espectros de absorción. En particular, en el infrarrojo las moléculas presentan características espectrales específicas conocidas (hablamos de *huella digital*) por lo que sistemas FA basados en láseres sintonizables en el infrarrojo medio son de gran utilidad, como los láseres de cascada cuántica, los osciladores paramétricos ópticos y los láseres de CO y CO₂. Por ser uno de los más conocidos y difundidos en este campo, y siendo que en el DEILAP hay gran experiencia en su desarrollo, el láser de CO₂ fue uno de los más utilizados a lo largo de este trabajo. En esta tesis se investigarán adelantos del sistema basado en un láser de CO₂ continuo modulado, los cuales están relacionados con aspectos del montaje de dicho sistema y, principalmente, con el procesamiento de la señal FA.

En particular se notó que las señales FA provenientes de muestras con contenido de CO₂ (el cual se encuentra naturalmente en las muestras tomadas de aire ambiente)

excitadas con el láser de CO₂, presentaban un defasaje respecto de la excitación modulada. Este fenómeno ya ha sido descrito teóricamente y comprobado por otros autores y es muy importante en el análisis de mezclas multicomponentes atmosféricas. Para medir con precisión este defasaje, cuya determinación varía al realinear un láser de CO₂ de cavidad relativamente larga, como el utilizado en este trabajo, se desarrollaron dos métodos: uno de ellos incorpora al sistema una celda de referencia y el otro en cambio, más ágil, un detector piroeléctrico. Se empleó la técnica en una diversidad de aplicaciones relacionadas con contaminación ambiental, procesos biológicos e industria, demostrando su potencialidad. En el último capítulo se incluye el estudio novedoso de dos métodos de procesamiento de señal aplicados a la técnica FA: Redes Neuronales para el caso resonante y Onditas para el pulsado, siendo estas aplicaciones originales en el campo de esta técnica.

Abstract

Photoacoustic (PA) spectroscopy to detect gases is a very sensitive, selective and wide dynamic range technique, with a large variety of applications.

The physical phenomenon it is based on consists of the generation of acoustic waves, by the conversion of electromagnetic radiation into heat, both UV – Visible and IR, absorbed by some molecular species. The properties of this technique make it interesting to measure concentration of gas traces or to detect the presence of certain substances, potentially polluting or dangerous. It also proves to be adequate for the diagnosis of illnesses or process indicators.

A PA system basically consists of three parts: the source exciting the molecules, the acoustic cavity, which contains the sample to be measured, and the signal acquisition and processing system. The PA technique has been used by a large number of authors. However, there are not many studies about the processing of the signal obtained through a microphone-which is located in the cavity where the sample is contained-when more than a molecular species absorbs the incident radiation. Because of its broad range of applications, there is also a wide field of research which consists of introducing improvements in the PA system, which is usually excited by a laser. It's interesting that this source be tunable because it could allow identifying different species, based on differences in the absorption spectra. In particular, in the infrared spectrum the molecules present specific known spectral characteristics ("digital print"). Therefore, PA systems based on tunable lasers in the mid-infrared are very useful, like quantum cascade lasers, optical parametric oscillators and CO and CO₂ lasers. As it's one of the best known and most widely used in this field, and because in the DEILAP there is a large experience on its development, the CO₂ laser was one of the most used in this research. In this thesis, innovations of the system based on a continuous modulated CO₂ laser will be investigated. These are related to aspects of the system set up and mainly to the processing of the PA signal.

It was particularly noted that the PA signals from samples containing CO₂ (which is naturally found in samples from environmental air) excited by a CO₂ laser showed a phase shift compared to the modulated excitation. This phenomenon has already been

theoretically described and proved by other authors and it's very important to analyze multicomponent atmospheric mixtures. To accurately measure this phase shift, whose determination varies when realigning a relatively long cavity laser (like the one used in this research), two methods were developed: one of them includes a reference cell in the system, while the other, more agile, includes a pyroelectric detector. This technique was used in several applications related to environmental pollution, biological and industrial processes where its potentiality was evident. The last chapter includes a new study of two methods used in signal processing which are applied to the PA technique: neural networks for the resonant PA scheme, and wavelets for the pulsed PA system. These interesting applications are original in the field of this technique.

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer profundamente por su dedicación y trabajo en la dirección de esta tesis a la Dra. Verónica Slezak, a mi co-director el Lic. Alejandro Peuriot por sus aportes en los aspectos teóricos y a la colaboración del Dr. Guillermo Santiago de la Facultad de Ingeniería de la UBA.

En el taller en la construcción de piezas mecánicas agradezco al Sr. Juan José Luque. Del punto de vista humano a mis compañeros del departamento de láser: Nicolás Gómez, Violeta y Cacho. Tampoco me puedo olvidar de Fabricio que tuvo un tiempo breve en el laboratorio por problemas ajenos a nuestras necesidades, ya que fue muy valioso para la división tanto por su trabajo como desde el punto de vista humano. Agradezco por su paciencia para la enseñanza a la Profesora de Inglés Graciela Sormani.

Agradezco a la ANPCyT que bajo el proyecto PICT 2004 “Nuevos desarrollos y mejoras de sistemas optoacústicos para detección de contaminantes gaseosos y sus efectos en seres vivos” (#25469, FONCyT, MINCyT), me otorgó una beca para hacer un doctorado, la cual permitió el inicio de esta tesis. También al DEILAP perteneciente a CITEDEF mi lugar laboral, donde se desarrolló completamente esta tesis.

Desde el punto de vista no científico agradezco a mi familia que me acompaño siempre y a mi padre Juan que no está pero me acompaña en el corazón. Mis tíos Adriana y Daniel. A Martín y Cristina que son las dos mejores personas que existen y sus hermosos hijos Morena y Valentino. A mis primos Víctor y su novia Andrea, Pablo, Laura y Germán. Por último del punto de vista anímico agradezco profundamente a la Lic. Carina Quevedo.

Índice general

CAPÍTULO 1

Espectroscopía fotoacústica en gases

1.1	Introducción	1
1.2	Espectroscopía fotoacústica	3
1.2.1	Efecto FA en gases	3
1.2.2	Resonadores acústicos	6
1.3	Señal FA en cavidades resonantes	8
1.4	Sensibilidad de la detección FA	11
1.4.1	Constante del dispositivo	11
1.4.2	Ruido	12
1.4.3	Adsorción y desorción	13
1.5	Diseño de sistemas FA para detección de trazas gaseosas	14
	<i>Referencias</i>	16

CAPÍTULO 2

Sistemas fotoacústicos

2.1	Introducción	17
2.2	Sistemas FA	18
2.2.1	Fuentes de sistemas FA	18
2.2.2	Sistema FA con excitación modulada	19
2.2.3	Sistema FA con excitación pulsada	23
2.3	Diseño de la celda FA	25
2.3.1	Consideraciones generales	25
2.3.2	Modelo unidimensional	25
2.3.2.1	Líneas de transmisión	25
2.3.2.2	Analogía de impedancias con resonador acústico	26
2.3.2.3	Celda longitudinal cilíndrica	28
	<i>Referencias</i>	31

CAPÍTULO 3

Sistema fotoacústico modulado basado en un láser continuo de CO₂

3.1	Introducción	33
3.2	Modelo de la señal acústica	34
3.2.1	Modelo de transferencia de energía	34
3.2.2	Tasa de producción de calor H para muestras con contenido de CO ₂	35
3.3	Esquema FA resonante basado en un láser de CO₂ continuo modulado	38
3.3.1	Esquema básico	38
3.3.2	Esquema modulado con celda de referencia	38
3.3.3	Esquema modulado utilizando placa de sonido	40
3.4	Experimento	43
3.4.1	Calibración	43
3.4.2	Medición de mezclas de CO ₂ y C ₂ H ₄ en aire	44
	<i>Referencias</i>	47

CAPÍTULO 4

Aplicaciones de sistemas FA resonantes

4.1	Introducción	49
4.2	Control de emisiones vehiculares	49
4.2.1	Método	50
4.2.2	Resultados	54
4.3	Detección de COVs en el interior de automóviles	55
4.3.1	Esquemas experimentales	55
4.3.2	Espectro FA de benceno y tolueno con láser de CO ₂	56
4.3.3	Espectros FA con OPO	57
4.3.4	Mediciones del interior de automóviles	57
4.4	Detección de H₂O y CO₂	59
4.4.1	Mezclas de H ₂ O y CO ₂	60
4.4.2	Mediciones de aire ambiente	60
4.5	Mezclas gaseosas emanadas por tomates <i>cherry</i>	61
4.5.1	Espectros de absorción de las distintas sustancias	61
4.5.2	Mediciones	63
4.5.2.1	Tomates verdes	64
4.5.2.2	Tomates maduros	65
4.5.2.3	Resultados normalizados de las mediciones	65

4.6	Localización de pérdidas en cables subterráneos “OF” mediante la detección de trazadores por el sistema FA resonante	67
4.6.1	Espectros de absorción de los PFT	68
4.6.2	Calibración del C ₆ F ₁₂ y C ₇ F ₁₄	70
4.6.3	Mediciones de C ₇ F ₁₄ en el aire ambiente	71
	<i>Referencias</i>	73

CAPÍTULO 5

Estudio de diferentes métodos de procesamiento de señal

5.1	Introducción	75
5.2	Redes neuronales	76
5.2.1	Red de propagación inversa	78
5.2.2	Regla de aprendizaje	79
5.2.3	Aplicación de redes neuronales a la técnica FA	80
	5.2.3.1 Experimento y procesamiento	81
	5.2.3.2 Resultados con las primeras 22 mediciones	82
	5.2.3.3 Prueba de robustez	84
5.3	Procesamiento mediante onditas	85
	5.3.1 Análisis de Fourier	85
	5.3.2 Análisis de Fourier por intervalos	86
	5.3.3 Transformada Ondita	86
	5.3.4 Transformada Ondita discreta	87
	5.3.5 Aplicación de las Onditas a la técnica FA pulsada	87
	<i>Referencias</i>	92

CAPÍTULO 6

	Conclusiones	93
--	---------------------	----

Espectroscopía fotoacústica en gases

1.1 INTRODUCCIÓN

La detección de trazas de gases es un tema de especial interés en la actualidad, debido a que abarca una gran diversidad de áreas de estudio relacionadas principalmente con el cuidado de la vida en nuestro planeta. Como ejemplo podemos nombrar estudios referidos a la contaminación ambiental debida a gases tóxicos producidos por la industria y automóviles (CO, NO_x, SO₂, etc.), que inducen el calentamiento global y la destrucción de la capa de ozono. En agronomía es importante la medición de enzimas gaseosas que intervienen en procesos de crecimiento de vegetales y maduración de frutas, como el etileno.¹ En medicina una técnica de diagnóstico puede estar basada en la medición de NO generado en algunos tejidos mamíferos, como mediador de respuestas fisiológicas y patológicas.²

Idealmente equipos que permitan la detección de trazas gaseosas deberían cumplir con los siguientes requisitos: alta sensibilidad, alta selectividad, buena resolución temporal y portabilidad.

En las últimas décadas se han desarrollado diferentes esquemas de monitoreo novedosos que tienen su origen en el progreso de la investigación en física y química, en especial en materiales, así como de la electrónica y computación. En el tema ambiental, éstos fundamentalmente pueden distinguirse en el proceso de toma de muestras y en el método analítico para determinación de especies moleculares y medición de concentraciones. Respecto del tipo de análisis de muestras, la técnica puede ser: 1) por extracción; 2) monitoreo *in situ*; 3) monitoreo remoto. En el primer caso, la muestra se recoge en recipientes y es llevada al laboratorio. Los métodos que se pueden implementar allí son en general más sensibles que los aplicables en campo pero no permiten el estudio en tiempo real, como el segundo caso. En el tercer caso el equipo, basado en un láser y telescopio (lidar), es

instalado lejos del lugar contaminado por lo que evita la interacción del aparato con la muestra durante el monitoreo pero por otro lado depende fuertemente de las condiciones de retrodispersión atmosférica.³ En referencia a los métodos analíticos para detección de gases en general, se pueden distinguir dos grandes grupos: técnicas no-espectroscópicas y técnicas espectroscópicas. Las primeras a su vez se pueden clasificar según el proceso físico o químico en el que están basadas:

- a) Cromatografía gaseosa (CG): excelente selectividad y sensibilidad; baja resolución temporal.
- b) Espectrometría de masa: buena selectividad y sensibilidad. Muchas veces se usa en combinación con CG.
- c) Detección por ionización por llama: limitado a especies orgánicas.
- d) Detección por fotoionización: falta de linealidad en el sistema.
- e) Detección por captura electrónica: excelente para compuestos halogenados.
- f) Quimioluminiscencia: es el más difundido entre los métodos químicos, aplicado a NO, NO_x y O₃; buena sensibilidad.
- g) Conductividad electrolítica, colorimetría: para determinados productos (halógenos, sulfuros) en el primer caso, buena sensibilidad en ambos.

Con excepción de la CG, la detección por técnicas no-espectroscópicas son generalmente utilizadas para la determinación simultánea de una o dos sustancias.

Las técnicas espectroscópicas pueden clasificarse en base a diferentes fenómenos ópticos: scattering de Raman, emisión de fluorescencia y procesos de absorción. Pueden estar basadas en la utilización de fuentes de luz convencionales o láseres.

Una técnica muy sensible y selectiva, que permite detección de trazas in situ, está basada en generación de ondas acústicas provocadas por absorción de radiación localmente en el gas. El detector puede ser un micrófono o un diapásón de cuarzo para captar la onda acústica, que se genera cuando parte de la energía es entregada en forma de calor. Estos esquemas corresponden a espectroscopía fotoacústica (FA). Esta técnica se aplica en un amplio rango de longitudes de onda, lo que permite el estudio de una gran cantidad de sustancias. La técnica FA compite, entre otros sistemas, con la cromatografía gaseosa (CG) y la espectrometría de masas, teniendo la ventaja de permitir analizar muestras en forma continuada, automática y en tiempo real con equipos portátiles, compactos y de relativamente bajo costo.

1.2 ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

El efecto FA en sólidos fue descubierto por A.G. Bell en 1880.⁴ Pronto el mismo efecto también se observó en líquidos y gases. Además en estos primeros experimentos, se descubrió la amplificación resonante de la señal FA.⁵ La posibilidad de usar una cavidad como un amplificador acústico de la señal fue muy importante para demostrar el efecto. Sin embargo, debido a la falta de instrumental adecuado, el efecto FA quedó casi olvidado por más de medio siglo.

Finalmente, en 1938, Viengerov introdujo un sistema FA basado en una fuente infrarroja de cuerpo negro y un micrófono para el análisis de mezclas de gases. En los años 60, se utilizó por primera vez una fuente de luz láser para la detección FA de gases.

En los años 70 y 80 la detección de gases por FA tuvo un gran auge. Se consiguieron altas sensibilidades usando láseres gaseosos tales como láseres de CO y CO₂ emitiendo en el infrarrojo medio (5 y 10 μm respectivamente). La posibilidad de tener láseres sintonizables, permitió la detección de una amplia gama de sustancias por medio de esta técnica.

Actualmente la aparición de láseres de semiconductores emitiendo en el infrarrojo cercano, que operan a temperatura ambiente y permiten concebir equipos de análisis de gas compactos, provocó un gran impulso de la técnica.⁶ Sin embargo, en muchos casos, los diodos accesibles en el mercado aún no presentan la potencia suficiente para determinados requisitos de sensibilidad. Aparece, como fuente alternativa, el láser de semiconductor con amplificador de fibra dopada.⁷ En cuanto a la sintonía en longitud de onda de emisión, puede ser conseguida, en un ancho de banda estrecho, variando la temperatura y corriente, o usar una cavidad externa al diodo⁸. Otro avance en este tema es el desarrollo de láseres de cascada cuántica⁹, en continuo desarrollo, y los OPO (osciladores ópticos paramétricos), que son de longitud de onda variable en un ancho de banda grande y emiten con niveles de potencia aceptables para detección de trazas¹⁰.

1.2.1 Efecto FA en gases

La detección FA de gases se realiza habitualmente a partir de una celda, que encierra el gas, que es una mezcla de las sustancias a medir con gas de relleno (*buffer*). Este último en muestras preparadas en el laboratorio es nitrógeno puro o aire cromatográfico (sin CO₂ ni agua), en cambio en muestras ambientales es aire.

La señal acústica es generada al incidir luz que es absorbida por algún componente de la muestra. Las primeras celdas con micrófono para gases eran pequeñas cavidades cilíndricas con ventanas transparentes. El micrófono estaba conectado a la cavidad por un agujero de pequeña dimensión en una de las paredes laterales de la celda. Estos sensores FA resultaron muy económicos sobre todo cuando se utilizaron micrófonos miniatura de bajo costo.

La detección FA de gases se puede dividir en cuatro pasos:

- a. Excitación de la muestra por absorción de luz.
- b. Liberación localizada de calor en la muestra de gas debido a la relajación de la energía luminosa absorbida, a través de colisiones moleculares.
- c. Generación de ondas acústicas y térmicas por el calentamiento.
- d. Detección de la señal acústica, con un micrófono.

La absorción molecular de fotones infrarrojos da lugar a la excitación a niveles de energía roto-vibracionales, y la de fotones UV/visibles a niveles electrónicos. La molécula pierde su energía por procesos de radiación, tales como la emisión espontánea o estimulada, y por relajación colisional, en la cual la energía se convierte en traslacional. En el caso de excitación vibracional, la emisión por radiación y las reacciones químicas no juegan un papel fundamental. Esto se debe a que, por un lado, los tiempos de vida de radiación de los niveles vibracionales son largos (del orden de ms) comparados con el tiempo necesario para la desactivación por colisión (10^{-8} - 10^{-9} s) para las presiones utilizadas en detección FA en muestras ambientales (~ 760 Torr). Por otro lado, la energía de los fotones es pequeña como para inducir reacciones químicas.¹¹ Es así como en la práctica, la energía absorbida es completamente liberada como calor, lo que da origen a un aumento de la energía cinética de las moléculas y un pequeño aumento de temperatura del gas. Según la ley de Beer-Lambert la intensidad de luz monocromática transmitida I_2 (W/m^2) por una sustancia de sección eficaz de absorción σ , concentración N y longitud de la cavidad L a partir de una intensidad incidente I_1 , en el caso de poca absorción, es decir que no sature la transición:

$$I_2 = I_1 \cdot \exp(-\sigma \cdot N \cdot L) \quad (1.1)$$

La onda acústica depende de la intensidad de luz absorbida ($I_1 - I_2$); para el caso de trazas (pequeñas absorbancias) podemos quedarnos con el primer término del desarrollo en serie de Taylor de la ley de Beer-Lambert, obteniendo una aproximación lineal.

En el rango visible, los tiempos de fluorescencia típicos son los de las transiciones electrónicas, del orden de 10^{-9} s. Por eso el proceso de transferencia a energía cinética del gas es poco eficiente; sin embargo hay casos particulares donde la eficiencia del proceso de fluorescencia es baja (son transiciones prohibidas que corresponden a los llamados niveles metaestables) y se puede producir un notable incremento de la temperatura local.

Un esquema de los procesos que ocurren durante la generación de la señal FA se muestra en la figura 1.

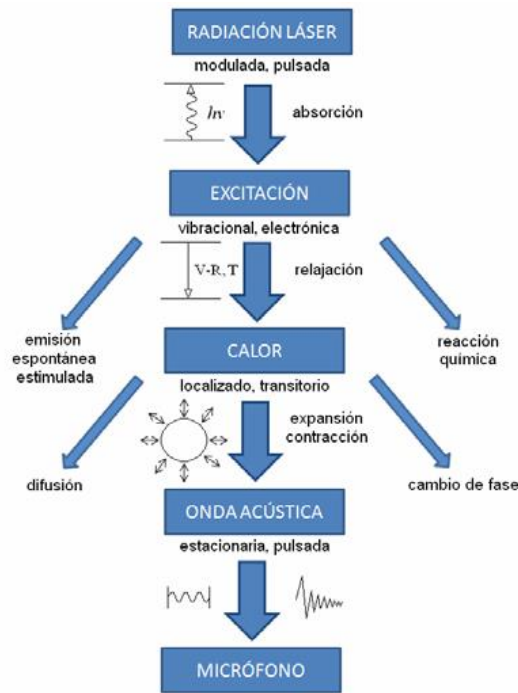


Figura 1.1. Esquema del proceso físico que ocurre luego de la excitación óptica (modulada o pulsada) de las moléculas de un gas.

Para modelar la generación de ondas acústicas y térmicas en gases, se emplean las leyes de conservación de la energía, el impulso, la masa y la ecuación de estado termodinámica para un proceso adiabático. Las magnitudes físicas que caracterizan los procesos acústicos y térmicos son la temperatura T , la presión p , la densidad ρ , y las tres componentes del vector velocidad \mathbf{v} . Como los cambios en T , ρ , y p inducidos por absorción de luz son pequeños, las ecuaciones se pueden linealizar introduciendo como nuevas variables las desviaciones del valor del equilibrio, despreciando productos de variables pequeñas. Así se obtiene una ecuación lineal de ondas para la presión:

$$\partial_t^2 p(\vec{r}, t) - c^2 \nabla^2 p(\vec{r}, t) = (\gamma - 1) \partial_t H(\vec{r}, t) \quad (1.2)$$

donde c , γ y H , corresponden a la velocidad del sonido, el coeficiente adiabático del gas y la densidad de calor depositada en el gas por absorción de luz, respectivamente. Esta ecuación vale en la aproximación adiabática y sin pérdidas viscosas ni térmicas. Con la aproximación adiabática de un gas ideal se obtiene la siguiente ecuación para la velocidad del sonido, que no depende de la presión del gas,

$$c^2 = \gamma \frac{R}{M} T \quad (1.3)$$

donde R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta, M es el peso molecular de la sustancia y γ la relación C_p/C_v , que vale 1,4 para moléculas diatómicas. Para una temperatura de 20°C resulta en el aire seco $c = 343$ m/s ($\langle M \rangle = 0.02896$ Kg/mol).

Cuando el análisis de los gases se basa en la detección de la señal acústica, el término de la fuente de la onda en la ecuación (1.2) es proporcional a la densidad de calor depositado. Ésta depende de la distribución espacial de intensidad del haz, de la longitud de la celda y de la sección eficaz de absorción, mientras que la dependencia temporal del calor depositado está controlada por la de la excitación láser. Así, un pulso láser genera un pulso de calor, que excita un pulso acústico compuesto por varias frecuencias, mientras que un haz láser modulado genera un sonido periódico debido a la localización periódica del calentamiento en el gas y se amplifica con un factor Q veces, si la frecuencia de modulación está cercana a un modo resonante de la celda. El sonido se genera en los lugares en los que la luz es absorbida por las especies que van a ser monitoreadas, y luego viaja adentro de la cavidad acústica amortiguándose por pérdidas contra las paredes (conductividad térmica) o en volumen (viscosidad): la relación de estas pérdidas con respecto a la energía almacenada está contenida en el factor Q .

El dispositivo FA está compuesto por la celda acústica, incluyendo el resonador, los filtros acústicos, las ventanas, las llaves de entrada y salida de gas, el micrófono, la fuente de luz, el sistema de manejo de gas y la electrónica utilizada para la adquisición, promediación y procesamiento de la señal.

1.2.2 Resonadores acústicos

Las ondas acústicas que viajan a través del aire libre, generadas por la absorción de un haz láser modulado de manera periódica, presentan una amplitud relativamente pequeña. Sin embargo, cuando la muestra de un gas es confinada dentro de una celda cerrada, la amplitud puede aumentar considerablemente a causa de la interferencia constructiva proveniente de la nueva condición de contorno impuesta. Un resonador acústico simple consiste de una cavidad regular bien definida (idealmente cerrada, pero en la práctica, con una o más aberturas para la colocación del micrófono y la entrada y/o salida de los gases a analizar). En la detección FA principalmente existen tres tipos de resonadores acústicos: resonadores de Helmholtz, resonadores cilíndricos unidimensionales y las demás cavidades resonantes. La figura 1.2 muestra una serie de resonadores cilíndricos básicos incluyendo un tubo simple (a), un tubo con dos volúmenes *buffer* (b), un resonador de Helmholtz (c) y tres diferentes configuraciones utilizadas para que el haz láser excite determinados modos.

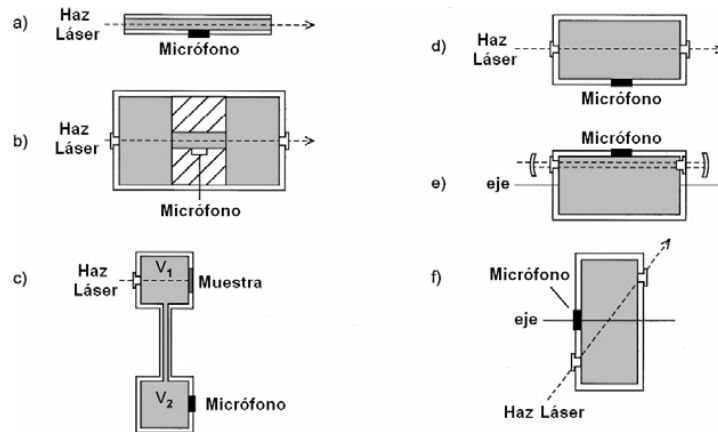


Figura 1.2. Diferentes esquemas de celdas. (a) Tubo simple para excitación de modos longitudinales, (b) tubo con dos volúmenes *buffer*, (c) Resonador de Helmholtz con recintos de muestra y detección separados, (d) recinto cilíndrico para excitación de modos radiales, (e) Arreglo asimétrico de múltiples pasadas de haz para excitación de modos azimutales, y (f) configuración para excitar el primer modo radial y suprimir el ruido proveniente de la ventanas.

Si las dimensiones de la cavidad son comparables con la longitud de onda acústica, se generan distintas resonancias. Los patrones de onda estacionaria y las frecuencias de resonancia, dependen de la forma y tamaño de la cavidad.

La cavidad resonante más frecuentemente empleada es el cilindro, con una simetría que coincide bien con la del haz láser que se propaga por el eje de simetría

del cilindro. Las frecuencias de resonancia de un resonador cilíndrico sin pérdidas son las siguientes¹²:

$$f_{jm q} = \frac{c}{2} \sqrt{\left(\frac{\alpha_{jm}}{R}\right)^2 + \left(\frac{q}{L}\right)^2} \quad (1.4)$$

donde R y L son el radio y la longitud del cilindro respectivamente, los subíndices $jm q$ (índices no negativos), se refieren a los autovalores de los modos radiales, azimutales y longitudinales respectivamente, y α_{jm} es el j -ésimo cero de la derivada de la m -ésima función de Bessel dividida por π .

1.3 SEÑAL FA EN CAVIDADES RESONANTES

Los modos acústicos de una celda resonante son solución de la ecuación de ondas homogénea:

$$\partial_t^2 p(\vec{r}, t) - c^2 \nabla^2 p(\vec{r}, t) = 0 \quad (1.5)$$

cuyas soluciones para el caso sin pérdidas de energía, son ortogonales. En el caso del resonador acústico con aberturas pequeñas, las soluciones pueden ser escritas como una expansión en serie de las soluciones para la cavidad cerrada. En realidad las aberturas perturban la distribución del campo acústico levemente y pueden ser consideradas como fuentes de pérdida de la energía acústica irradiada fuera del resonador. Las soluciones para la ecuación de onda inhomogénea (ec. (1.2)) pueden ser escritas de la siguiente manera:

$$p(\vec{r}, t) = A_0(t) + \sum_n A_n(t) p_n(\vec{r}) \quad (1.6)$$

donde A_n y p_n son la amplitud de la componente n -ésima del modo n y la distribución adimensional del mismo, respectivamente. Notar que las dimensiones de A_0 y A_n , son las mismas que la de la presión de sonido. Las autofunciones p_n para una cavidad cilíndrica son:

$$p_n(\vec{r}) = p_{jm q}(r, \varphi, z) = J_m(\pi \alpha_{jm}) \cos(m\varphi) \cos\left(q\pi \frac{z}{L}\right) \quad (1.7)$$

donde \vec{r} está expresado en coordenadas cilíndricas, tomando el eje z en el eje de simetría del resonador. Los significados de los índices j , m , y q se explican más arriba (ec. (1.4)).

Con la ecuación no homogénea (1.2) y suponiendo que $H(\vec{r}, t) = H(\vec{r}) \cdot \exp(i \omega t)$, donde ω es la modulación de la excitación, se demuestra que la amplitud A_n se puede calcular como:

$$A_n = \frac{i\omega(\gamma - 1) \int H(\vec{r}) p_n(\vec{r}) dV}{\left(\omega_n^2 - \omega^2 + i \frac{\omega\omega_n}{Q_n} \right) \int_{V_{celda}} |p_n(\vec{r})|^2 dV} \quad (1.8)$$

donde $H(r)$ es la distribución espacial del calentamiento debido a la iluminación y V_{celda} el volumen de la celda. La energía depositada en el medio depende de la intensidad de la fuente: $I(r)=P \cdot g(r)$ con P la potencia del láser y $g(r)$ la distribución espacial de intensidad tal que la integral está normalizada a uno.

A fin de tener en cuenta el efecto de las pérdidas, aparece un término adicional que contiene el factor de calidad de la resonancia (Q_n), el cual es introducido en el denominador de la ec. (1.8). Si la frecuencia de modulación es igual a una de las frecuencias acústicas propias de la cavidad, la energía de varios ciclos de modulación se acumula en una onda estacionaria y el sistema funciona como un amplificador acústico. La amplificación de la señal final se determina por las pérdidas totales del resonador.

La ecuación (1.8) indica que la amplitud del espectro de la señal FA está determinada por la distribución de intensidad del haz así como por la posición del mismo respecto del eje de la celda, la así llamada “integral de solapamiento”.

Reemplazando $H(r)$ por la energía depositada por la excitación óptica, la ecuación anterior puede reescribirse como:

$$A_n = F_n \frac{(\gamma - 1)\sigma NLP}{V_{celda}} \frac{i\omega}{\left(\omega_n^2 - \omega^2 + i \frac{\omega\omega_n}{Q_n} \right)} \quad (1.9)$$

donde L es la longitud de la celda, N la concentración de la sustancia que absorbe la luz y F_n es la “integral de solapamiento normalizada” definida como:

$$F_n = \frac{\frac{1}{L} \int g(\vec{r}) p_n(\vec{r}) dV}{\frac{1}{V_{celda}} \int |p_n(\vec{r})|^2 dV} \quad (1.10)$$

La amplitud de la señal FA será proporcional a la sección eficaz de absorción σ , la concentración N , la longitud de absorción L , y la potencia lumínica P , pero inversamente proporcional a la frecuencia de modulación (en el modo resonante) y al volumen de la celda. En resonancia $\omega = \omega_n$ por lo que la amplitud A_n es proporcional a Q_n , es decir se amplifica el modo n dependiendo de las pérdidas y de la geometría de la celda. El factor F_n describe el efecto de la superposición espacial

entre la propagación del haz láser y la distribución de presión del n -ésimo modo normal acústico del resonador. En un cilindro con ventanas en los extremos atravesados longitudinalmente por el haz láser se excita principalmente el primer modo radial, ya que los modos longitudinales dan una integral de solapamiento nula. La señal FA medida depende también de la posición exacta del micrófono en el resonador a través de $p_n(r_M)$ en la ec. (1.6), donde r_M es la posición del micrófono. La señal detectada por el micrófono es proporcional a la integral media de la presión sobre la membrana del micrófono.

Al ser los micrófonos aplicados a FA en su mayoría miniatura, la integral puede ser aproximada por el valor de la amplitud de la presión en la ubicación del micrófono. Si el micrófono se encuentra en la posición \vec{r}_M , entonces la presión acústica en r_M se puede escribir como:

$$p(\vec{r}_M, t) = \left[A_0 + \sum_n A_n p_n(\vec{r}_M) \right] e^{i\omega t} \quad (1.11)$$

Sustituyendo la (Ec. 1.9) en la (Ec. 1.11) permite expresar la presión como una función de la frecuencia de modulación:

$$p(\vec{r}_M, \omega) = \frac{(\gamma - 1)L}{V_{celda}} \left(\frac{1}{i\omega} + \sum_n \frac{i\omega F_n p_n(\vec{r}_M)}{\omega_n^2 - \omega^2 + i\frac{\omega\omega_n}{Q_n}} \right) \sigma NP_L \quad (1.12)$$

En el caso de excitación pulsada el resonador acústico responde de manera similar a un péndulo balístico: una repentina excitación de las oscilaciones acústicas es seguida por un lento decaimiento. La amplitud del primer período de oscilación será proporcional al calentamiento. Si el ritmo de relajación V-T (k_{VT}) es superior a ω_n entonces se puede considerar que el calentamiento sigue en forma casi instantánea la excitación luminosa. Un pulso corto genera una señal FA descrita por una expansión en series de un seno amortiguado por una exponencial que, en la posición r_M , presenta la siguiente forma:

$$p(t) = \sum_n A_n e^{-(\omega_n t / 2Q_n)} \text{sen} \left(\sqrt{1 - \left(\frac{1}{2Q_n} \right)^2} \omega_n t \right) \quad (1.13)$$

Para $Q > 5$ la raíz cuadrada se puede considerar como 1. El espectro de la (Ec. 1.13) es una suma de perfiles Lorentzianos:

$$p(\omega) = \sum_n \frac{A_n \frac{\omega_n^2}{4Q_n^2}}{(\omega - \omega_n)^2 + \frac{\omega_n^2}{4Q_n^2}} \quad (1.14)$$

y la amplitud A_n está dada por,

$$A_n = \frac{(\gamma - 1) L F_n P_n(\vec{r}_M)}{V_{celda}} \sigma N E_L \quad (1.15)$$

donde E_L es la energía del pulso láser. Nuevamente se observa que la respuesta del sistema depende de la ubicación del haz láser en la cavidad acústica (integral de solapamiento). También puede apreciarse que en el caso de pulsado la señal es usualmente analizada a través del espectro de Fourier de la misma.

1.4 SENSIBILIDAD DE LA DETECCIÓN FA

1.4.1 Constante del dispositivo

La amplitud FA generada en un resonador acústico está dada por las Ec. (1.9) y Ec. (1.15) (excitación modulada y pulsada respectivamente). Aunque estas expresiones son válidas en principio solamente para resonadores con alto Q , también se puede estimar la sensibilidad de resonadores FA con factores de calidad medio ($10 < Q < 50$). El Q bajo o medio significa que la curva de resonancia es ancha y en general no se pueden discriminar los modos contiguos.

Resulta que la presión sonora es siempre proporcional a la sección eficaz de absorción σ y la potencia láser P (o la energía del pulso E_L en FA pulsada), y es inversamente proporcional a la “sección eficaz” de la celda definida por la razón V_{celda} / L . La sensibilidad del resonador FA a la presión a la frecuencia de resonancia ω_n del n -ésimo autovalor puede ser representada por la constante del dispositivo $K_n(\omega_n)$ definida como:

$$K_n(\omega_n) = \frac{p(\omega_n)}{\sigma N P_L} = \frac{(\gamma - 1) L F_n P_n(\vec{r}_M)}{V_{celda}} \frac{Q_n}{\omega_n} \quad (1.16)$$

La ecuación (1.16) muestra claramente que la constante de un resonador acústico depende críticamente de la sección y del factor de calidad. De manera análoga se analiza en caso de excitación pulsada.

Las posibilidades de mejorar la constante del dispositivo son limitadas. El término $\gamma - 1$ depende sólo del gas buffer, el cual normalmente en mediciones de trazas, es aire o nitrógeno y presenta generalmente un valor cercano a 0,4. El factor

F_n debería ser calculado para el esquema específico utilizado, tomando en cuenta la localización y distribución de intensidad del haz láser y del patrón del modo del autovalor seleccionado en la detección FA. Este valor debe ser optimizado, pero el valor óptimo será cercano a la unidad. El valor de $p_n(r_M)$ será la unidad, si el micrófono es emplazado en el antinodo del autovector escogido. Esto, por supuesto, no es siempre posible, pero puede obtenerse un valor en el rango entre 0,5 y 1. Por lo tanto, el único parámetro que realmente puede cambiarse en un amplio rango es la sección efectiva de la celda. Una reducción del diámetro de la celda incrementará la constante del dispositivo. El límite de ésta dependerá del diámetro y de la divergencia del haz láser utilizado. No hay que olvidarse que K_n es directamente proporcional al factor de calidad. Desafortunadamente, Q no puede crecer indefinidamente, porque éste se ve escalado aproximadamente con la razón de volumen a superficie del resonador.¹³ Si la sección transversal de la celda es reducida, también lo será la razón anterior. De esta manera, será imposible tener una sección reducida y un Q elevado simultáneamente. Si las autofrecuencias y los autovectores acústicos pueden ser calculados analíticamente, y el perfil transversal del haz láser es también conocido, entonces, disponiendo de un micrófono calibrado, K_n / Q_n puede calcularse con bastante exactitud, sin la necesidad de realizar una calibración experimental.

1.4.2 Ruido

El ruido juega un importante rol en las mediciones FA y es de particular importancia en la detección de ultra-bajas concentraciones de gas, porque el nivel de ruido se convierte en el factor limitante en la sensibilidad del dispositivo FA. El nivel de detección es usualmente definido por la relación señal a ruido, SNR (*signal to noise ratio*), donde el ruido debido a factores externos es la señal detectada por el micrófono cuando el haz láser es bloqueado. Sin embargo, cuando la luz incide sobre la celda FA se genera una señal de fondo adicional que existe incluso cuando la especie absorbente no está presente en la celda. A menudo, la intensidad de esta señal de fondo es mayor que el ruido. Por lo tanto en muchos experimentos, el límite de detección o sensibilidad debe ser definida a través de la razón señal a fondo (SBR, *signal to background ratio*). Sólo la parte fluctuante de la señal de fondo debe ser considerada en el SBR, porque la parte constante puede ser sustraída. Desafortunadamente, es común en la práctica considerar sólo el

parámetro SNR, consiguiendo de esta manera un límite de detección demasiado pequeño respecto al real.

El nivel de ruido electrónico se encuentra determinado por el micrófono y la electrónica empleada para la detección. Además, las fuentes de ruidos externos juegan un papel importante, por ejemplo, el láser utilizado para la excitación puede perturbar la medida FA substancialmente. La señal de fondo usualmente se determina realizando la medida sólo con gas no absorbente, como por ejemplo nitrógeno. Esta señal puede estar condicionada por diversos factores, tales como la estabilidad, la divergencia y el diámetro del haz láser. Además de la calidad del modo, la calidad de la celda es otro factor importante. Por ejemplo, la limpieza de las paredes y la absorción óptica de las ventanas de entrada y salida del láser pueden influir drásticamente en la señal de fondo.¹⁴ El diámetro del resonador debe estar acorde con la divergencia del haz láser, de manera de evitar la dispersión de la luz en las paredes de la celda y en el micrófono. Impurezas en el gas, las cuales puedan absorber radiación láser, también pueden contribuir.

1.4.3 Adsorción y desorción

Cuando aplicamos la técnica FA a la medición de trazas en un recipiente estanco (sin flujo) es importante la estabilidad de la muestra durante la medición. Según el material de la cavidad y el gas a estudiar, la concentración del gas a medir puede ser afectada por el proceso de adsorción.

Se llama adsorción al fenómeno de acumulación de partículas sobre una superficie. La sustancia que se adsorbe se puede unir a la superficie de dos modos: por fisiadsorción (una abreviatura de adsorción física), o por quimiadsorción (adsorción química). En la fisiadsorción, se produce una interacción de Van der Waals, entre el adsorbato y el sustrato. Se trata de una interacción de largo alcance, pero débil y la energía desprendida cuando se adsorbe una partícula físicamente es del mismo orden de magnitud que la entalpía de condensación. Esta energía puede ser adsorbida en forma de vibraciones de red y disipada como calor, de modo que la partícula que colisiona a través de la superficie perderá gradualmente su energía y se unirá finalmente a la superficie (proceso de acomodación).

En la quimiadsorción, las partículas se unen en la superficie formando un enlace químico (normalmente covalente) y tienden a buscar posiciones que maximicen sus números de coordinación con el sustrato. Mientras que en la fisiadsorción las

partículas mantienen su identidad, en la quimiadsorción las moléculas se pueden disociar, y los fragmentos moleculares presentes en la superficie, constituyen una de las razones para que la superficie catalice reacciones.

El proceso inverso de la adsorción se denomina desorción. Cuando un material es sometido al vacío, el gas previamente adsorbido empieza a desorber, es decir, se desprende del material. La desorción es influenciada por la presión, la temperatura, la forma del material y tipo de superficie. Estos dos fenómenos generalmente ocurren juntos, por lo que se habla de un proceso de adsorción-desorción. Por todo lo dicho, uno de los puntos importantes a analizar en el desarrollo de la técnica FA es la estabilidad de las muestras durante la medición.

1.5 DISEÑO DE SISTEMAS FA PARA DETECCIÓN DE TRAZAS GASEOSAS

En el análisis de trazas gaseosas, usualmente se detectan bajas concentraciones por debajo de los 100 ppm (partes por millón). Suponiendo que el proceso de absorción sigue la ley de Beer-Lambert, se puede considerar que para el caso de pequeña absorción, la fracción absorbida es $\sigma N \cdot L$, donde L es el largo de camino óptico que se propaga en la celda, σ es la sección eficaz de absorción y N es la concentración.

Habitualmente las ventanas del detector FA absorben una pequeña parte de la luz. Incluso la cantidad de luz dispersada por las imperfecciones de las ventanas y las paredes internas del detector debido a la baja calidad del haz pueden exceder a la cantidad absorbida por las especies a monitorear. Por lo tanto, un fondo generado por la absorción de ventana y luz dispersada está siempre presente en el detector FA. La supresión de este fondo es un requerimiento muy importante para la sensibilidad del detector FA. Como se muestra en las Ec. (1.9), la onda generada por efecto FA modulado es proporcional al producto del coeficiente de absorción y la potencia láser. Para el caso modulado, la potencia disponible de fuentes láser está típicamente entre 1 mW (diodos láser) y 1 W (láseres de CO₂ y CO), lo que genera una presión sonora usualmente menor que 1 Pa. Con la consideración de que la amplitud promedio del ruido en un laboratorio corresponde a rango entre $\sim 10^{-3}$ – 10^{-2} Pa, entonces es necesaria una buena aislación acústica de la celda FA.

La medición de este tipo de presiones sonoras requiere micrófonos de alta capacidad de respuesta, bajo ruido característico, y un tamaño pequeño. Los

micrófonos que cumplen con estas características son los de tipo electreto cuya capacidad de respuesta típica se encuentra en el intervalo 10 – 100 mV/Pa. Como deben ser medidos niveles en el rango del nanovolt – microvolt, se tienen que utilizar preamplificadores de bajo ruido prestando atención a las conexiones entre la celda y el mismo.

En resumen, los requerimientos generales que debe seguir un detector FA son:

- buena supresión del ruido de fondo;
- buena aislación acústica y vibratoria;
- micrófonos de alta capacidad de respuesta;
- electrónica de bajo ruido;
- blindaje electromagnético bueno (que no haya lazos entre tierras y un apropiado blindaje).

En este capítulo se han introducido los principios fundamentales de la espectroscopía FA aplicada a la detección de trazas gaseosas. Ésta tiene una gran diversidad de aplicaciones, abriendo un amplio espectro de investigación relacionado con mejoras en la electrónica y procesamiento de señal.

Un sistema FA está compuesto por tres partes esenciales:

- 1) Fuente de luz.
- 2) Cavidad resonante y micrófono.
- 3) Sistema de adquisición y procesamiento de señal.

En el capítulo siguiente se describirá detalladamente cada una de las partes de los sistemas FA modulado y pulsado.

REFERENCIAS

1. F. B. Abeles, P.W. Morgan, M. E. Saltveit Jr., *Ethylene in plant biology*, Academic Press, Londres, 1992.
2. L. Menzell, A. A. Kosterev, R. F. Curl, F. K. Tittel, C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, A. L. Hutchinson, A. Y. Cho, W. Urban: "Spectroscopic detection of biological NO with a quantum cascade laser", *Appl. Phys. B* **72**, 859-863 (2001).
3. E. D. Hinkley, *Laser monitoring of the atmosphere*, Berlin and New York, Springer-Verlag (Topics in Applied Physics. Volume 14), 1976.
4. A. G. Bell: "On the production and reproduction of sound by light", *Am. J. Sci.* **20**, 305-324 (1880)
5. A. G. Bell: "Upon the Production of Sound by Radiant Energy", *Philos. Mag.* **11**, 510-528 (1881).
6. A. Miklos y P. Hess: "Modulated and pulsed photoacoustics in trace gas analysis", *Anal. Chem.* **72**, 30A-37A (2000).
7. M. E. Webber, M. B. Pushkarsky y C. K. N. Patel: "Ultra-sensitive gas detection using diode lasers and resonant photoacoustic spectroscopy", *Spie's Int. Symposium on Optical Science and Technology, Diode lasers and Applications* (2002), Paper number 4817-11.
8. J. Sneider, Z. Bozóki, G. Szabó y Z. Bor: "Photoacoustic gas detection based on external cavity diode laser light sources", *Opt. Eng.* **36**, 482-486 (1997).
9. S. Barbieri, J. P. Pellaux, E. Studemann y D. Rosset: "Gas detection with quantum cascade lasers: an adapted photoacoustic sensor based on Helmholtz resonance", *Rev. Sci. Instrum* **73**, 2458-2461 (2002).
10. D. Costopoulos, A. Miklós y P. Hess: "Detection of N₂O by photoacoustic spectroscopy with a compact, pulsed optical parametric oscillator", *Appl. Phys. B* **75**, 385-389 (2002).
11. A. Miklós, P. Hess y Z. Bozóki: "Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology", *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 1937-1955 (2001).
12. V. P. Zharov, V. S. Letokhov, *Laser Optoacoustic Spectroscopy* (Springer-Verlag, Berlín, 1986).
13. L. L. Beranek, *Acústica* (H.A.S.A., Buenos Aires, 1969).
14. A. Rosencwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy* (John Wiley & Sons, New York, 1980).

Sistemas fotoacústicos

2.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describen dos esquemas FA: modulado y pulsado. Por otro lado se desarrollará el diseño de una cavidad acústica cilíndrica modelando mediante líneas de transmisión.

Un sistema FA modulado está basado en una excitación de luz continua, la cual es modulada en amplitud por un obturador mecánico. El máximo de amplitud de señal a la resonancia de la cavidad acústica se obtiene barriendo en frecuencia alrededor de la frecuencia de resonancia, ya que pequeñas variaciones de la misma debidas a la temperatura pueden producir cambios significativos en la amplitud. La señal FA captada por un micrófono ubicado en el interior de la celda es procesada por detección sincrónica con un amplificador *lock-in* digital para disminuir el ruido incoherente en la frecuencia de resonancia; tanto la medición de amplitud como de fase es enviada a una PC por el puerto serie. En general para el caso de trazas la concentración gaseosa es proporcional a la amplitud de la señal FA, ya que podemos quedarnos con el primer término del desarrollo en serie de Taylor de la ley de Beer-Lambert para pequeñas absorbancias (sección 1.5).

Un sistema FA pulsado está basado en una excitación de luz pulsada; usualmente se utiliza un láser con pulsos de alta energía con duraciones en el rango de los nanosegundos. Puesto que las tasas de repetición son en el rango de algunos a cientos de Hz, el resultado es una iluminación corta seguida de un período oscuro mucho más largo: un ciclo de actividad bajo, en el cual se excitan todos los modos de resonancia acústica de la celda. La adquisición de los datos en este caso se realiza en el dominio del tiempo. Por lo tanto, la señal es registrada por osciloscopios o convertidores A/D rápidos. La transformada del pulso de la señal en el dominio de la frecuencia da lugar a un amplio espectro de frecuencias acústicas. Así, mientras que la radiación modulada láser excita una sola frecuencia acústica,

los pulsos cortos del láser son fuentes acústicas de banda ancha. También existe la posibilidad de utilizar un sistema pulsado de alta frecuencia (KHz), el cual se sintoniza a la frecuencia acústica de la celda para excitar un modo y, también en este caso, se detecta con un sistema sincrónico.

2.2 SISTEMAS FA

2.2.1 Fuentes de sistemas FA

Una de las regiones del espectro donde las sustancias poliatómicas en estado gaseoso poseen bandas de absorción fundamentales intensas es el infrarrojo (IR) medio (de 2 a 10 μm aproximadamente); allí cada sustancia posee una *huella digital* que la caracteriza. En esta región existen láseres gaseosos sintonizables: el láser de CO entre 4,5 y 6 μm y el láser de CO₂ entre 9,2 a 10,8 μm . Otras fuentes ópticas IR con fuerte crecimiento de oferta en el mercado actual, como los láseres de semiconductores, de fibra óptica dopada u osciladores ópticos paramétricos (OPO)¹, emiten en el rango desde 0,8 a 5 μm eficientemente, donde son posibles transiciones entre niveles vibracionales fundamentales, excitados o combinaciones. Por ejemplo, en el rango de 1,53 hasta 1,55 μm se incluyen segundas armónicas de la transición fundamental de muchas moléculas, pero la sección eficaz de absorción es bastante menor que para una fundamental intensa, por lo tanto el límite más bajo de la concentración posible a detectarse aumenta. Sin embargo, son sistemas interesantes porque emplean láseres sólidos, lo cual les da robustez, y con ellos se puede ampliar el número de sustancias a determinar.

Hay una gran cantidad de sustancias de interés atmosférico y biológico que absorbe radiación del láser de CO₂. Por este motivo en la tesis se ha elegido como principal herramienta este tipo de láser para la aplicación de la técnica FA.

Existen fundamentalmente dos tipos de láser de CO₂: el de descarga longitudinal, estanco o con flujo a baja presión, puede emitir radiación continua con potencia media entre 10 y 500 W; el de descarga transversal (TEA), a presión cerca de atmosférica, emite pulsos de alta energía (varios Joules, con ancho de pulso 100 ns y baja repetición, de 2 hasta 10 Hz). Cada tipo puede a su vez presentar variantes en cuanto a la excitación eléctrica, sistema de flujo y cavidad óptica. Una diferencia significativa es el modo que emiten: los continuos se acercan a un modo láser Gaussiano (depende del diámetro del tubo de descarga) y los TEA son multimodo, salvo que se incluya un diafragma en la cavidad.

Cualquiera de los dos sistemas, continuo modulado o pulsado, puede ser utilizado en la técnica FA. Ambos pueden ser sintonizados en distintas longitudes de onda mediante una red de difracción que fuerza la amplificación de la radiación estimulada en diferentes transiciones vibro-rotacionales de la molécula de CO₂ consiguiéndose emisión láser en más de 60 líneas. La región de emisión coincide con muchas bandas fundamentales con secciones eficaces relativamente altas, además de transiciones entre niveles superiores, de moléculas poliatómicas orgánicas (etileno, etanol, acetaldehído, anhídrido carbónico, freon, cloroformo) e inorgánicas (agua, dióxido de azufre, SiF₄).

2.2.2 Sistema FA con excitación modulada

La figura 2.1 muestra un esquema básico de un sistema FA con excitación modulada:

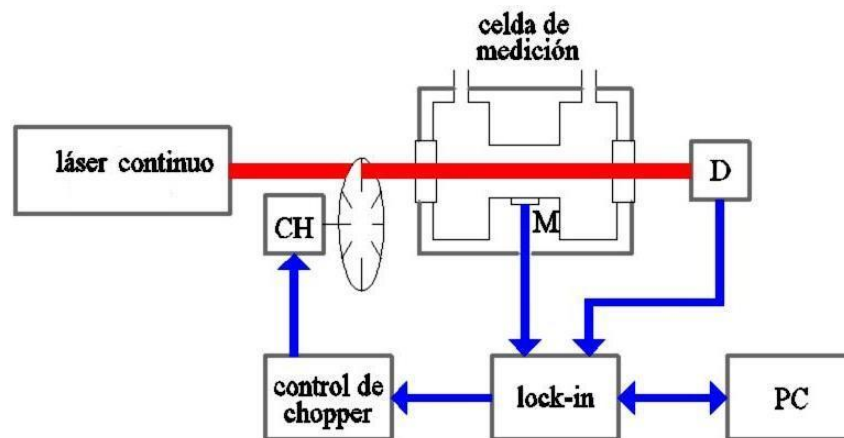


Figura 2.1. Esquema FA modulado

En este esquema la fuente de luz es continua, la cual es modulada por un obturador mecánico a la frecuencia de resonancia de la cavidad acústica. La intensidad de la fuente de radiación fluctúa periódicamente con forma de onda aproximadamente cuadrada con un ciclo de actividad del 50 %. Las frecuencias de modulación se extienden generalmente de algunos cientos de Hz hasta varios kHz. Las fluctuaciones de presión que generan ondas acústicas en el rango audible se pueden detectar por medio de micrófonos. El análisis de datos se realiza en el dominio de la frecuencia. Para la adquisición y procesamiento de la señal se utilizan los amplificadores *lock-in*, que permiten el análisis de amplitud y de fase de la onda acústica con la técnica de detección sincrónica. Puesto que el tiempo de difusión en general es relativamente largo respecto del período de iluminación, en la mayoría de los casos las condiciones de contorno tienen que ser consideradas. Esto significa

que los modos de la celda FA desempeñan un papel importante. Este hecho se puede utilizar para el aumento de la señal por resonancia acústica, por lo tanto deben ser considerados en el diseño de la celda FA².

El sistema utilizado principalmente en esta tesis está basado en un láser continuo de CO₂ (figura 2.2), totalmente construido en el laboratorio posee una cavidad de 1,8 m de longitud. La cavidad está conformada por un espejo de salida de ZnSe con reflectividad 60% @ 10,6 μm, y radio de curvatura 10 m, y una red de difracción (Optometrics, ML 303, 150 líneas/mm) en montaje Littrow, que permite la sintonía del láser en las bandas de 9 y 10 μm, con potencia de hasta 5 W en la línea 10P(20). El haz modulado por un obturador mecánico de frecuencia variable (Thor Labs MC1000) atraviesa una celda metálica donde se excita un modo longitudinal. Para minimizar el ruido por calentamiento de las ventanas, la celda posee filtros de cuarto de onda en los extremos, un resonador de media longitud de onda de 7 cm de largo, y un micrófono electrete (Knowles, EK 3132) en el centro, como se verá posteriormente. La señal del micrófono es procesada por un amplificador *lock-in* (SR830 de Stanford Research Systems) y transferida a una PC. Dicha señal es normalizada respecto de la potencia del láser, cuya medida se realiza por un calorímetro (Ophir, modelo 20C-A-1-C), la cual es ingresada por la entrada auxiliar del *lock-in*. La normalización es necesaria debido a que la potencia del láser fluctúa debido a inestabilidades mecánicas. De esta manera se pueden correlacionar distintas medidas donde la potencia no fue la misma.

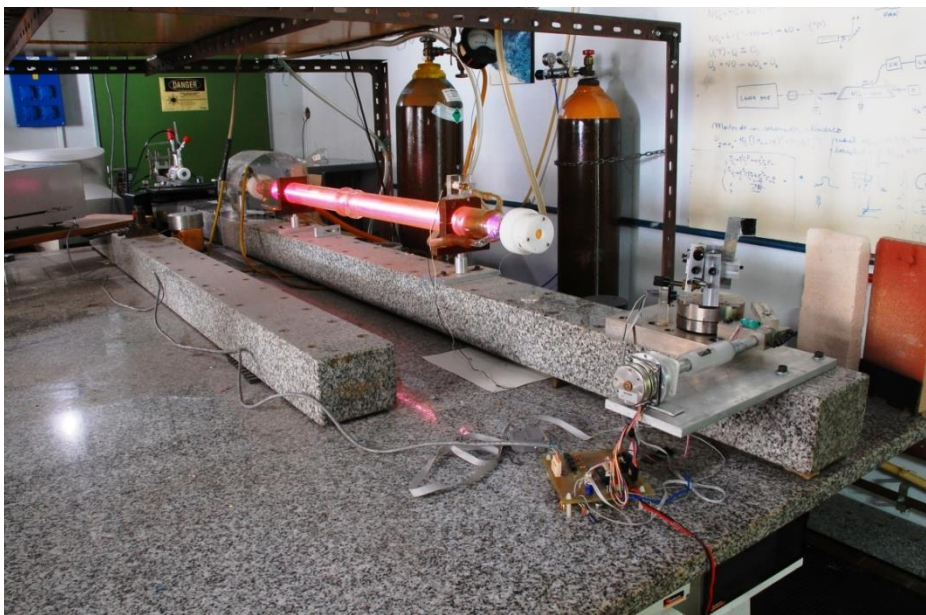


Figura 2.2. Sistema FA modulado basado en un láser continuo de CO₂

Para obtener mayor precisión en las medidas de amplitud y fase, cada determinación consiste en realizar mediciones a intervalos de 5 Hz alrededor de la frecuencia de resonancia correspondiente al primer modo longitudinal (~2,2 kHz). Esto permite evitar errores debido a posibles corrimientos de la resonancia por temperatura o composición de la mezcla. En la figura 2.3 se muestra una medida típica de amplitud en función de la frecuencia.

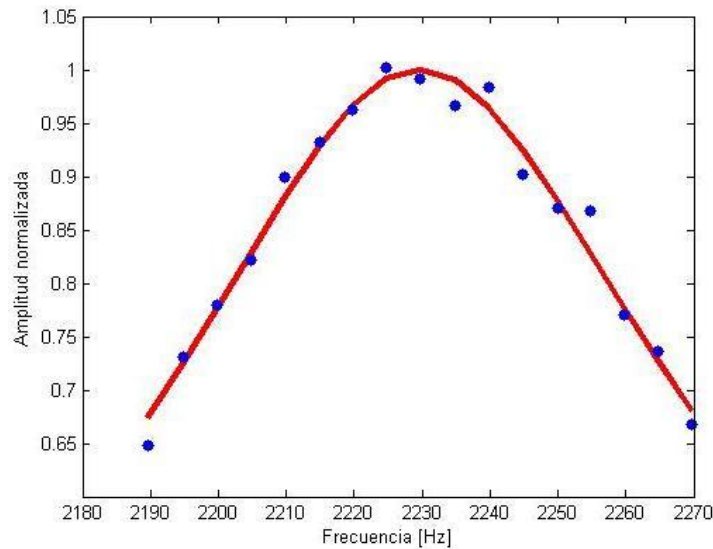


Figura 2.3. Curva de amplitud

Para obtener con precisión el máximo de amplitud a la frecuencia de resonancia, se aproximan los puntos experimentales a una función Lorentziana análoga a la de un circuito eléctrico RLC resonante (ecuación 2.1).

$$A = \frac{A_0}{\sqrt{1 + \left[\frac{f^2 - f_0^2}{f \Delta f} \right]^2}} \quad (2.1)$$

donde A_0 es la amplitud máxima a la frecuencia de resonancia f_0 y $\Delta f = f_2 - f_1$ es el ancho de banda. Las frecuencias f_2 y f_1 corresponden a una señal cuya potencia es la mitad de la de resonancia, es decir la amplitud de resonancia dividida $\sqrt{2}$.

En la figura 2.4 se muestra la curva de fase asociada a la de amplitud mostrada arriba; para obtener la fase en la resonancia se aproximan los puntos experimentales a una función $arctg$ (ecuación 2.2).

$$\theta = \theta_0 - arctg \frac{f^2 - f_0^2}{f \cdot \Delta f}, \quad \Delta f = \frac{f_0}{Q} \quad (2.2)$$

donde θ_0 es la fase de resonancia, f_0 es la frecuencia de resonancia y Q es el factor de mérito de la celda.

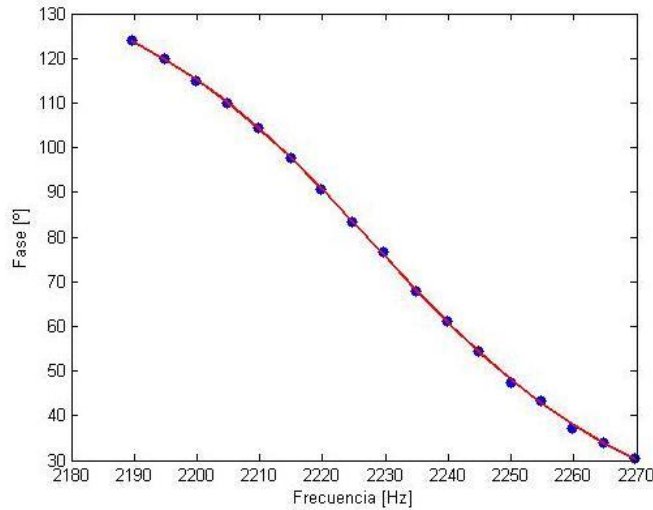


Figura 2.4. Curva de fase.

Para determinar las concentraciones de las sustancias presentes en una mezcla multicomponentes, se debe obtener amplitud y fase en resonancia como mínimo en tantas líneas como sustancias absorbentes presentes en la mezcla. Una vez obtenidas la amplitud A_i y la fase θ_i en las líneas convenientemente elegidas, se plantea un sistema de ecuaciones lineales, suponiendo que todas las sustancias entregan la energía absorbida a cinética y, por lo tanto, vale la superposición (sin niveles vibracionales metaestables), de la forma³:

$$A_i \cos \theta_i = K_d P_{0i} \sum_{j=1}^n \sigma_{ij} C_j \cos \theta_{ij} + S_b \cos \varphi \quad i \geq j \quad (2.3)$$

donde K_d es la constante del dispositivo, P_{0i} la potencia del láser en la línea i , σ_{ij} es la sección eficaz de absorción de la sustancia j para la línea láser i , C_j la concentración de la sustancia j y θ_{ij} la fase de la sustancia j en la longitud de onda λ_i . El término $S_b \cos \varphi$ describe la señal de fondo con su fase. La constante del dispositivo K_d depende de la geometría de la celda, del haz láser y la respuesta del micrófono, y se obtiene mediante una calibración previa. Para la calibración se utilizó C_2H_4 en aire cromatográfico ya que su sección eficaz de absorción es conocida de varios autores^{4,5}. Para la obtención de la señal de fondo se registró amplitud y fase para una muestra de aire cromatográfico puro.

Si es posible, las longitudes de onda de las líneas se eligen de manera que coincidan con un máximo de absorción de cada sustancia, en el rango de emisión del láser, y se verifica que no coincidan con el máximo de otro gas a medir; de esta manera se busca la ortogonalidad del sistema de ecuaciones. La sensibilidad de un sistema de ecuaciones lineales a errores en los datos se mide con el número de

condición de la matriz⁶. Valores cercanos a 1 indican una matriz bien condicionada. Este valor se encuentra limitado por la absorción de las sustancias que integran la mezcla de gases y las líneas disponibles de nuestro láser. Por lo tanto se estudiarán métodos independientes de la resolución de sistemas de ecuaciones lineales y no lineales.

2.2.3 Sistema FA con excitación pulsada

La figura 2.5 muestra un esquema básico de un sistema FA con excitación pulsada.

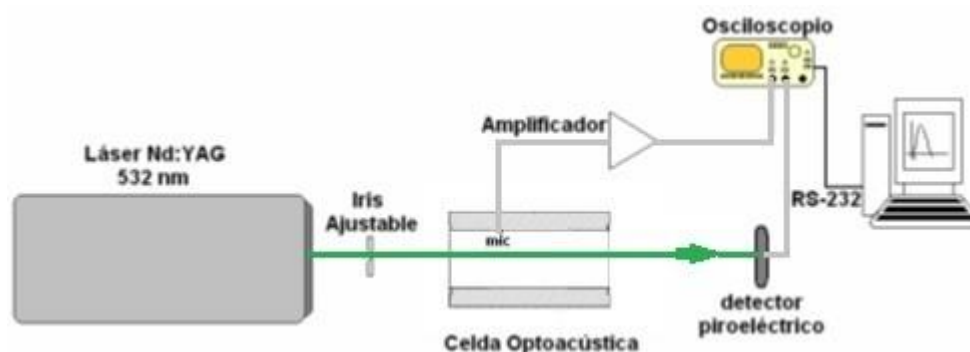


Figura 2.5. Esquema FA pulsado.

Usualmente en régimen pulsado, se emplean para la excitación pulsos láser de baja repetición, por ejemplo el CO₂ TEA o Nd:YAG con excitación de lámparas flash, con duraciones en el orden de los nanosegundos. Las tasas de repetición son en el rango de algunos Hz hasta decenas de Hz, por lo tanto el resultado es una iluminación corta seguida de un período oscuro mucho más largo: un ciclo de actividad bajo. Esto conduce a una expansión térmica rápida y adiabática de la muestra dando como resultado un pulso corto de gran amplitud con una estructura temporal que contiene todas las frecuencias permitidas por la cavidad y captadas por el micrófono, con amplitud decreciente según un tiempo de decaimiento característico dado por las pérdidas. La adquisición de los datos en este caso se realiza en el dominio del tiempo. Por lo tanto, la señal es registrada por osciloscopios o convertidores A/D rápidos. La transformada del pulso de la señal en el dominio de la frecuencia da lugar a un amplio espectro de frecuencias acústicas².

En el esquema utilizado para detección de NO₂ de la fig. 2.5 la fuente de excitación es un láser pulsado de Nd:YAG, doblado en frecuencia, de 532 nm y la celda un cilindro de 7 cm de diámetro. La señal captada por el micrófono es amplificada, limitada en ancho de banda (Stanford SR560) y luego digitalizada y promediada en un osciloscopio Tektronix TDS220. Al mismo tiempo se registra la

energía del láser por medio de un detector piroeléctrico (Gentec ED-200LA) de manera de obtener un factor de normalización de la señal acústica respecto de la energía del pulso láser. Las señales son transferidas a una PC y el transitorio acústico se analiza en el dominio de la frecuencia por medio de la transformada de Fourier.

En la figura 2.6 se muestra la señal temporal de una medición típica de NO_2 en aire con el sistema pulsado. Como puede observarse la señal es amortiguada por una función exponencial.

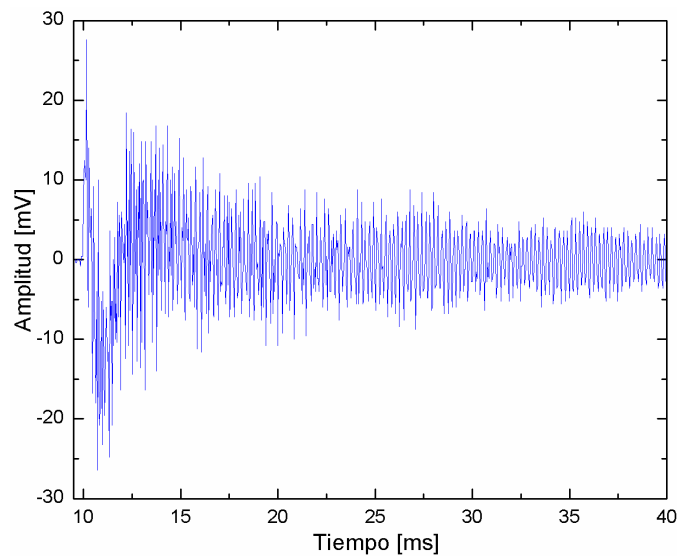


Figura 2.6. Señal temporal con sistema pulsado.

Aplicando la transformada de Fourier a la señal de la figura 2.5 se obtiene el espectro en el dominio de la frecuencia (figura 2.7). Como puede observarse presenta un pico máximo en amplitud en 4850 Hz (correspondiente al primer modo radial), el cual es utilizado para la resolución del sistema FA.

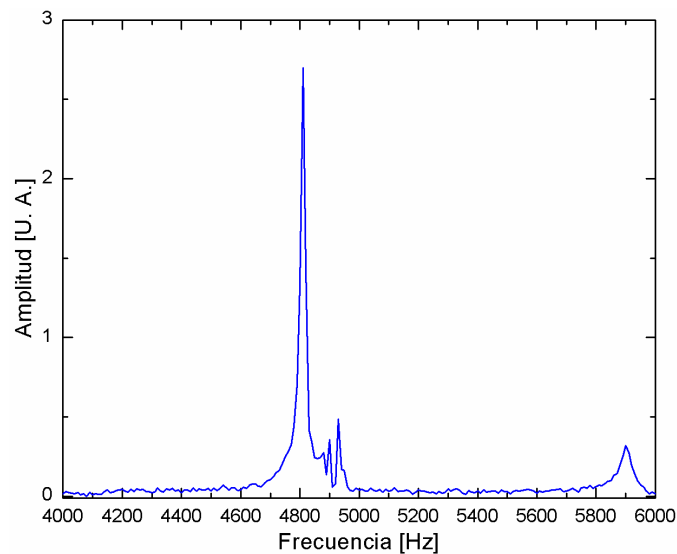


Figura 2.7. Espectro de frecuencias.

2.3 DISEÑO DE LA CELDA FA

2.3.1 Consideraciones generales

Para un diseño óptimo de la celda FA se debe buscar maximizar la relación señal-ruido. El ruido, que determina el coeficiente de absorción mínimo detectable, está dado por el ruido propio del micrófono, dependiente de la frecuencia, el proveniente del entorno ambiental y por la absorción de la radiación láser en las ventanas de la celda. Esto último produce una señal sincrónica proporcional a la potencia del láser. Se deben cumplir los siguientes requerimientos en el diseño de la celda⁷:

- Las ventanas deben montarse en los nodos de un modo acústico de la celda con un alto factor de calidad para reducir la señal debida al calentamiento de ventana.
- La reflexión del haz láser en las ventanas produce un incremento del ruido debido a reflexiones internas a la cavidad. Una forma de evitarla es colocar las ventanas en ángulo de Brewster lo que hace más complejo el diseño de la celda. En nuestro caso se utilizaron ventanas de ZnSe con recubrimiento antireflectante con lo cual no es necesario que su montaje sea en dicho ángulo.

Las dependencias de la frecuencia de resonancia ω , el factor de calidad Q y la constante del dispositivo K de las dimensiones del resonador acústico se pueden derivar a partir de consideraciones geométricas simples.

2.3.2 Modelo unidimensional

Un resonador acústico puede ser considerado unidimensional mientras la longitud de onda del sonido (λ), sea mayor que las dimensiones transversales del mismo (D). Un método apropiado para describirlo está basado en la analogía de las ecuaciones acústicas unidimensionales y las ecuaciones electromagnéticas de una línea de transmisión, como un cable coaxial⁸.

2.3.2.1 Líneas de transmisión

En una línea de transmisión hay una dimensión, la transversal, que cumple la condición cuasi-estática ($D \ll \lambda$), pero la otra dimensión (longitudinal) habitualmente no la cumple.

Sin embargo, se puede ver a la línea como una sucesión o cascada de cuadripolos de longitud dx y para cada uno de ellos usar un modelo circuital, (figura 2.8 (a)).

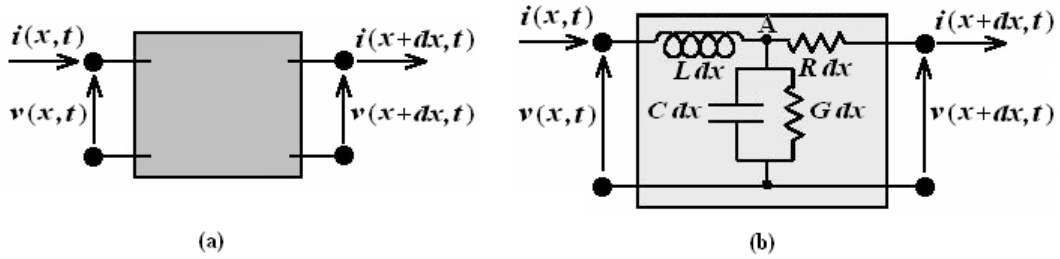


Figura 2.8. (a) Cuadripolo de una línea de transmisión.
(b) Esquema circuital de una línea con pérdidas.

Se elige la dirección del eje cartesiano x a lo largo de la línea. Cada tramo de longitud dx a lo largo de la dirección x puede asociarse a un cuadripolo. En este modelo los parámetros descriptos son las tensiones (v) y corrientes (i) a la entrada y salida del cuadripolo. Entonces las cargas y corrientes en los conductores crearán campos eléctricos y magnéticos cuya energía almacenada puede modelizarse por componentes reactivos puros: capacidad (C) e inductancia (L).

Por otro lado, las pérdidas en una línea de transmisión están dadas por pérdidas por efecto Joule en los conductores (R) y por pérdidas dieléctricas (G).

Para obtener las ecuaciones diferenciales para este modelo de la línea con pérdidas (figura 2.7.b), se aplica la primera ley de Kirchhoff al nodo A:

$$i(x + dx) - i(x) = -G dx v(x) - C dx \left. \frac{\partial v}{\partial t} \right|_x \rightarrow \left. \frac{\partial i}{\partial x} \right|_x = -G v(x) - C \left. \frac{\partial v}{\partial t} \right|_x \quad (2.4)$$

Recorriendo ahora la malla que forma el circuito, por la segunda ley de Kirchhoff:

$$v(x + dx) - v(x) = -R dx i(x) - L dx \left. \frac{\partial i}{\partial t} \right|_x \rightarrow \left. \frac{\partial v}{\partial x} \right|_x = -R i(x) - L \left. \frac{\partial i}{\partial t} \right|_x \quad (2.5)$$

Estas dos ecuaciones diferenciales acopladas para la tensión y la corriente a la entrada del cuadripolo son las llamadas “ecuaciones del telegrafista” para una línea con pérdidas.

2.3.2.2 Analogía de impedancias con resonador acústico

Las ecuaciones acústicas de un sistema sin pérdidas se pueden escribir como⁹:

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\rho c^2}{S} \frac{\partial u}{\partial x} = 0 \quad (2.6)$$

$$\frac{\rho}{S} \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial p}{\partial x} = 0 \quad (2.7)$$

donde p es la presión, u el caudal, ρ la densidad del fluido (Kg/m^3), S la sección transversal del resonador y c la velocidad del sonido en el medio. Haciendo la analogía de las ecuaciones (2.6) y (2.7) con las ecuaciones del telegrafista (2.4) y (2.5), p es la analogía acústica del voltaje eléctrico V , el flujo total $Y = S u$ es la analogía acústica de la corriente eléctrica I y la fuente de calor H , dada por la energía absorbida a partir de un láser de potencia P y frecuencia de modulación ω , es representada por una fuente de corriente I^0 . Entonces la fuente de corriente por unidad de longitud se convierte en:

$$\frac{dI^0}{dx} = \frac{(\gamma - 1)P\sigma N}{\rho c^2} \quad (2.8)$$

donde P representa la amplitud de la potencia láser (Watt) a la frecuencia angular de modulación $\omega = 2\pi f$ (f es la frecuencia acústica en Hz), σN el coeficiente de absorción (moléculas/m), $\gamma = C_p/C_v$ la relación de calor específico a volumen y presión constante. La analogía de la inductancia L_a , la capacitancia C_a y la resistencia R_a con la acústica de un tubo con sección transversal S , perímetro D , longitud l y volumen V se definen como⁷:

$$L_a = \rho \frac{l}{S} \quad (2.9)$$

$$C_a = \frac{V}{\rho c^2} = \frac{l S}{\rho c^2} \quad (2.10)$$

$$R_a = \frac{\rho l D}{2 S^2} \omega (d_v + (\gamma - 1)d_h) \quad (2.11)$$

Los espesores d_v y d_h de las capas límites viscosos y térmicos están dados por:

$$d_v = \sqrt{\frac{2\mu}{\rho\omega}} = (0,21 \text{ cm} \sqrt{\frac{\text{Hz}}{f}}) \quad (2.12)$$

$$d_h = \sqrt{\frac{2K}{\rho\omega C_p}} = (0,25 \text{ cm} \sqrt{\frac{\text{Hz}}{f}}) \quad (2.13)$$

donde μ y K son la viscosidad y la conductividad térmica del medio, respectivamente. Los datos numéricos de las ecuaciones (2.12) y (2.13) son válidos para aire en condiciones normales.

2.3.2.3 Celda longitudinal cilíndrica

Para el diseño se divide la celda en N partes a lo largo del eje longitudinal, donde cada segmento es representado por un circuito T (figura 2.9).

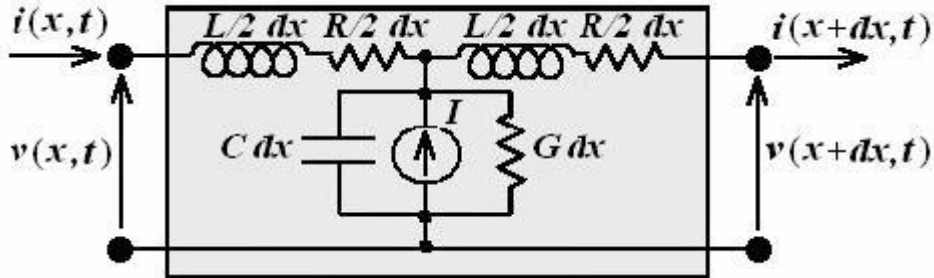


Figura 2.9. Circuito T para cada segmento N de la celda.

Luego se aplica el modelo de línea de transmisión planteando las ecuaciones de Kirchhoff para cada nodo de corriente de dichos circuitos, suponiendo en cada malla una fuente de corriente que representa el calor producido por la absorción de la radiación láser en ese tramo infinitesimal del conducto¹⁰.

El modelo se aplicó a una celda cilíndrica de largo total L con un resonador de radio $r \ll L$ y largo $L/2$, abierto en ambas puntas a sendos volúmenes *buffer* de gran sección y largo $L/4$ para evitar que el ruido eventual proveniente de las ventanas llegue al micrófono y asegurar máxima reflexión en los extremos del resonador abierto. Las condiciones de contorno, definidas por un antinodo de presión en las ventanas, permiten amplificación en las frecuencias de resonancia (longitudinales) dadas por:

$$f_n = \frac{n c}{2 L} \quad n = 1,3,5 \quad (2.14)$$

Se pueden demostrar las siguientes relaciones para el factor de calidad Q de una celda operando en modos longitudinales y la constante del dispositivo en una frecuencia de resonancia f_n ¹¹:

$$Q_n \propto \frac{r}{\sqrt{L}} \quad (2.15)$$

$$K_n \propto \frac{L Q_n}{f_n S L} \propto \frac{\sqrt{L}}{r} \quad (2.16)$$

Como se puede observar en la ecuación (2.15) para obtener un buen Q_n la relación entre el r y el L no puede ser muy baja. Por otro lado observando la ecuación (2.16) para obtener una alta K_n es decir buena señal el L debe ser mucho mayor que r . Es decir para la elección de las magnitudes geométricas tenemos una situación de compromiso entre las dos condiciones planteadas.

En el diseño de la celda FA se impuso una frecuencia de resonancia alrededor de unos pocos KHz, donde la respuesta del micrófono (Knowles, EK 3132) es plana, entre 100 Hz y 3 KHz aproximadamente. El radio del resonador debe permitir que el haz del láser no se disperse a partir de las paredes del mismo y no se produzca una señal FA espuria.

Basado en estos condicionamientos se eligió un diámetro D del resonador de 1,2 cm y longitud total L de la celda 14 cm. Para determinar el diámetro del *buffer* D_{bf} se aplicó el modelo para D fijo y distintos valores de D_{bf} . En la figura 2.10 se muestran los resultados obtenidos.

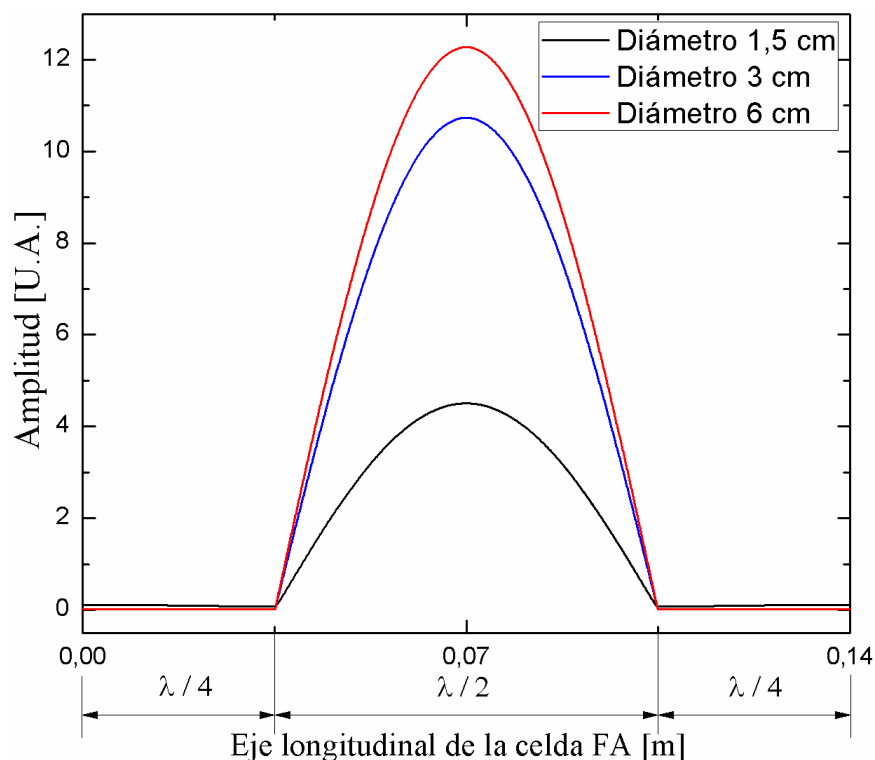


Figura 2.10. Amplitud de la onda acústica a lo largo de la celda, a la frecuencia de resonancia, para distintos diámetros del *buffer*.

El diámetro del *buffer* elegido es de 3 cm, donde la señal en dichos *buffers* es prácticamente cero. Valores por debajo producen una disminución considerable de la amplitud de la señal en el resonador, y aumento de la señal en los *buffers* (ruido).

Por otro lado diámetros mayores a 3 cm no producen un incremento significativo de la amplitud de la señal en el resonador.

El diseño resultante se muestra en la figura 2.11, donde se puede observar que la celda está preparada para limpieza en una línea de vacío y la entrada y salida de gases están colocadas en los nodos de la onda de presión. El material utilizado es aluminio y se previó blindaje eléctrico para el micrófono.

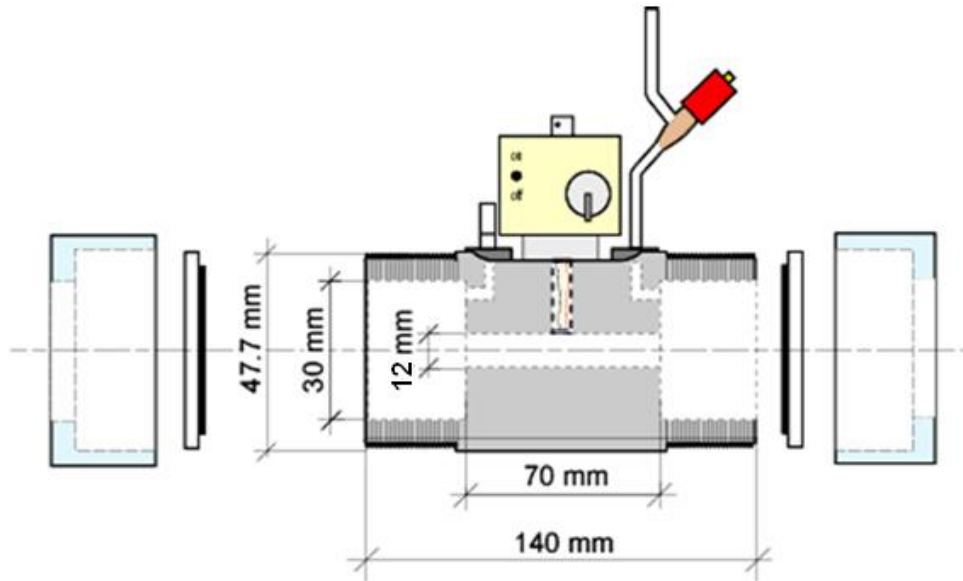


Figura 2.11. Corte transversal de la celda FA.

En el capítulo siguiente se estudia en detalle un sistema fotoacústico modulado basado en un láser continuo de CO₂. Se desarrollan mejoras del mismo para una correcta determinación de la amplitud y fase de la señal FA.

REFERENCIAS

1. B. E. A. Saleh, M. C. Teich: “Nonlinear optics”, *Fundamentals of Photonics*, Segunda Edición, (Ed. Wiley, 2007), pp. 875-917.
2. T. Schmid: “Photoacoustic spectroscopy for process analysis”, *Anal. Bioanal. Chem.* **384**, 1071-1086 (2006).
3. M.W. Sigrist, “Air monitoring by laser photoacoustic spectroscopy” en *Air monitoring by spectroscopic techniques*, M.W. Sigrist ed., Vol. 127 of *Chemical Analysis* (John Wiley & Sons, New York, 1994), pp. 163-238.
4. M. Muertz, B. Frech y W. Urban: “High-resolution cavity leak-out absorption spectroscopy in the 10- μ m region”, *Appl. Phys. B* **68**, 243-249 (1999).
5. <http://cfa-www.harvard.edu/HITRAN/hitrandata04/> (2014).
6. R. G. Durán, S. B. Lassalle y J. D. Rossi, “Normas y condicionamiento de una matriz” en *Elementos de cálculo numérico*, pp. 15-33. http://mate.dm.uba.ar/~slassalle/Duran_Lassalle_Rossi.pdf (2014).
7. S. Bernegger, M.W. Sigrist: “CO-Laser photoacoustic spectroscopy of gases and vapours for trace gas analysis”, *Infrared Phys.* **30**, 375-429 (1990).
8. A. Miklós, P. Hess y Z. Bozóki: “Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology”, *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 1937-1955 (2001).
9. P. M. Morse y K. U. Ingard, *Theoretical Acoustics*, (Princeton University Press, Princeton, NJ, 1986)
10. A. Peuriot, G. Santiago, V. Slezak: “Simulación y caracterización de una celda optoacústica unidimensional”, *Anales AFA* **15**, 90-93 (2004).
11. S. Bernegger, M. W. Sigrist: “Longitudinal Resonant Spectrophone for CO-Laser Photoacoustic Spectroscopy”, *Appl. Phys. B* **44** 125-132 (1987).

Sistema fotoacústico modulado basado en un láser continuo de CO₂

3.1 INTRODUCCIÓN

La espectroscopía fotoacústica (FA) basada en un láser de CO₂ continuo es una herramienta muy útil, ya que una gran cantidad de moléculas poliatómicas presentan bandas de absorción en el rango de longitudes de onda en el que estos láseres emiten. Además los láseres de CO₂, al ser fuentes de luz sintonizables (en forma discreta, por líneas rotacionales de la molécula del CO₂), permiten el análisis de muestras multicomponentes¹. Una de las sustancias de especial interés en cuanto a su detección es el dióxido de carbono ya que es una de las responsables del calentamiento global. El mismo aparece como producto de la combustión y también en muchos procesos biológicos. Además, en muestras atmosféricas, el CO₂ está siempre presente en una proporción que está aumentando año a año, con valores actuales alrededor de los 400 ppmV² y, por lo tanto, representa siempre una interferencia ya que aporta señal FA para cualquier línea láser que se utilice para la detección por el sistema FA.

En este tipo de dispositivo FA, basado en láser de CO₂, es indispensable una buena determinación de la fase de la señal FA, en particular en presencia de CO₂ en la muestra. Éste, en las muestras con aire, produce un retraso apreciable de la señal acústica respecto de la excitación láser. Esto se debe a que el CO₂ excitado por el láser intercambia energía vibracional con el N₂ del aire y éste entrega la energía a traslación lentamente³. Este efecto debe ser considerado si se quiere una correcta determinación de las concentraciones presentes en la muestra¹.

En este capítulo se desarrollarán mejoras de un sistema FA modulado basado en un láser continuo de CO₂, para una determinación precisa de la fase. La primera mejora consiste en la introducción de una celda de referencia para la determinación de fase. En la segunda parte se utilizará como referencia de fase directamente la

señal dada por un detector que capta la radiación láser que es introducida en la placa de sonido de una PC para realizar detección sincrónica, en lugar del amplificador *lock-in*.

3.2 MODELO DE LA SEÑAL ACÚSTICA

El modelo matemático que describe la señal FA, deducido en el capítulo 1, sección 1.4, para baja absorbancia y una mezcla de varios componentes que absorben simultáneamente la radiación, se puede generalizar reduciéndose a un sistema de ecuaciones lineales⁴ que permite obtener las concentraciones de las distintas sustancias presentes en la muestra. La expresión de la amplitud de la señal en fase con la excitación ($S \cos \theta$) en una línea láser λ_i , $1 \leq i \leq m$, con $m \leq n$ es:

$$S_i \cos \theta_i = K_d P_{0i} \sum_{j=1}^n \sigma_{ij} C_j \cos \theta_{ij} + S_b \cos \varphi \quad i \geq j \quad (3.1)$$

donde K_d es la constante del dispositivo (relacionada con 1.6 a través de la sensibilidad del micrófono), P_{0i} la potencia del láser en la línea i , σ_{ij} es la sección eficaz de absorción de la sustancia j para la línea láser i , C_j la concentración de la sustancia j y θ_{ij} la fase de la sustancia j en la longitud de onda λ_i . El término $S_b \cos \varphi$ describe la señal de fondo.

La mayoría de los gases que detectamos en mezclas multicomponentes a presión atmosférica presentan un tiempo de relajación del orden de microsegundos⁵, por lo que la transferencia a calor se produce muy rápidamente, contribuyendo todas las especies moleculares simultáneamente a la onda acústica. En consecuencia la fase respecto de la excitación es cero por lo que el $\cos \theta_{ij}$ de la ecuación (3.1) es igual a 1. Sin embargo hay casos donde es notorio un defasaje, particularmente cuando analizamos por medio de radiación de un láser de CO₂ muestras que contienen CO₂ en aire. Luego se presenta un modelo el cual describe este fenómeno⁶.

3.2.1 Modelo de transferencia de energía

En general, la teoría que describe la generación de señal FA consta de dos aspectos, la producción de calor y la generación de ondas acústicas.

El primer aspecto se refiere a los procesos de absorción encontrados en una muestra gaseosa particular y la posterior transferencia de energía vibracional a translacional (relajación $V - T$) por colisiones de las moléculas absorbentes con el *buffer*. El resultado neto de esta transferencia de energía es la tasa de producción de

calor. Los efectos de fase mencionados están relacionados con la tasa de relajación $V - T$. Esta tasa depende de la composición de la muestra gaseosa, en particular cuando hay contenido de CO_2 .

El segundo aspecto de la teoría FA se refiere a la generación de ondas acústicas que se relaciona con la producción de calor.

3.2.2 Tasa de producción de calor H para muestras con contenido de CO_2 .

Con un modelo, basado en ecuaciones de tasa poblacional, se puede analizar el fenómeno producido por el CO_2 . El mismo describe la generación de calor y, por consiguiente, la generación de ondas acústicas.⁶

Ahora pasamos a un caso más complejo, que nos compete, donde la molécula excitada (CO_2) intercambia energía con una molécula en un estado metaestable (N_2 en 2330 cm^{-1}). En la figura 3.1 se muestra el esquema de niveles de energía vibracionales y los intercambios de energía en los cuales se basa el modelo.

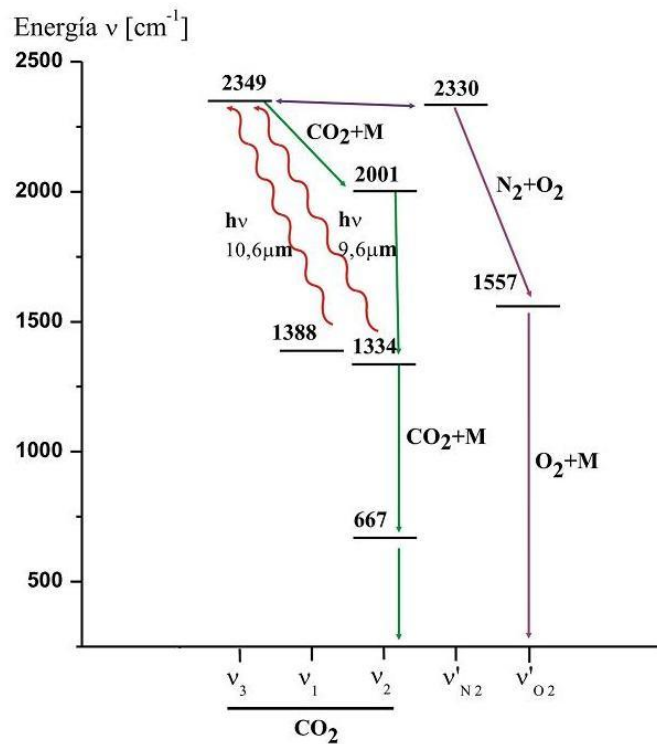


Figura 3.1. Esquema de excitación-desexcitación del CO_2 .

En el esquema de excitación-desexcitación del CO_2 , las flechas onduladas representan la excitación óptica, las flechas simples la desexcitación por colisiones con las moléculas indicadas, donde M es cualquier otra molécula presente en la muestra, y la flecha de doble punta la transferencia de energía por resonancia, la cual se produce también entre los niveles de 1388 y 1334 cm^{-1} del CO_2 .

La derivada en el tiempo de la densidad del número de moléculas excitadas $N_{CO_2(\nu_3)}$ en el nivel ν_3 del CO_2 es:

$$\frac{dN_{CO_2(\nu_3)}}{dt} = C_{CO_2} R_{CO_2} + \left(\frac{\partial N_{CO_2(\nu_3)}}{\partial t} \right)_{N_2} + \left(\frac{\partial N_{CO_2(\nu_3)}}{\partial t} \right)_{CO_2(\nu_2)} \quad (3.2)$$

donde R_{CO_2} es la tasa de excitación debida a la absorción de la radiación por las moléculas de CO_2 , con $R = P \cdot \sigma$, $P/h\nu$ flujo de fotones y σ sección eficaz de absorción (desde los niveles 1388 y 1334 cm^{-1} al nivel ν_3), C_{CO_2} es la concentración total de CO_2 , el segundo término representa el intercambio $V-T$ con N_2 y el tercero el intercambio adentro de las moléculas de CO_2 (intramolecular). Como estamos irradiando con un láser de CO_2 , la molécula de CO_2 absorbe desde un nivel vibracional superior (ν_1 o ν_2) donde la población de moléculas es una fracción de la del nivel fundamental y se puede considerar que sigue una distribución de Boltzmann. Entonces la absorción descrita en base al total de moléculas de CO_2 en (3.2) se va a producir según una sección eficaz $\sigma(T)$, que contiene la corrección por temperatura de la población del nivel inferior de excitación ubicado en 1388 o 1334 cm^{-1} . Ésta cambia de una temperatura T_1 a una T_2 como:

$$\frac{\sigma(T_2)}{\sigma(T_1)} = e^{-\Delta E \left(\frac{1}{kT_2} - \frac{1}{kT_1} \right)} \quad (3.3)$$

donde ΔE es el salto de energía entre el nivel fundamental y el nivel en 1388 cm^{-1} o 1334 cm^{-1} del CO_2 (figura 3.1) y k la constante de Boltzmann. Por lo general las mediciones son a temperaturas cercanas al ambiente, por lo tanto variaciones de pocos grados de las temperaturas, como las que se producen en un ambiente climatizado, producen variaciones muy pequeñas del σ (por ejemplo una variación de 2°C produce una variación del 4 %).

En forma análoga la tasa de la densidad del número de moléculas excitadas de N_2 ($N_{N_2(\nu')}$) es:

$$\frac{dN_{N_2(\nu')}}{dt} = \left(\frac{\partial N_{N_2(\nu')}}{\partial t} \right)_{CO_2(\nu_3)} + \left(\frac{\partial N_{N_2(\nu')}}{\partial t} \right)_M + \left(\frac{\partial N_{N_2(\nu')}}{\partial t} \right)_{O_2(\nu')} \quad (3.4)$$

donde los tres términos de la derecha representan excitación por colisiones con CO_2 excitado y relajaciones por choques con la especie M y O_2 .

Se desarrollan las ecuaciones de tasa poblacional (3.2) y (3.4), teniendo como hipótesis que existe una resonancia exacta entre CO_2 (ν_3) y el nivel excitado del N_2

(ν_i). Planteando que la energía absorbida por las moléculas M se transfiere a calor (H) y la absorbida por las de CO_2 a calor y, a la vez, a energía vibracional en el modo ν_i del N_2 y suponiendo una excitación modulada $P=P_0(1+e^{i\omega_0 t})$, entonces la amplitud y fase de la señal FA, que es proporcional a la tasa de calor generado H (1.8) a una longitud de onda de excitación $\lambda_i=c/\nu_i$, se puede calcular como:

$$S_i = K_d P_{0i} \frac{\nu_{N_2}}{\nu_i} \sqrt{\left[\left(1 + \frac{C_M \sigma_M}{C_{CO_2} \sigma_{CO_2}} \right) \frac{\nu_i}{\nu_{N_2}} - \frac{(\omega_0 \tau_{eff})^2}{1 + (\omega_0 \tau_{eff})^2} \right]^2 + \left(\frac{\omega_0 \tau_{eff}}{1 + (\omega_0 \tau_{eff})^2} \right)^2} \quad (3.5)$$

donde σ_M y σ_{CO_2} son las secciones eficaces de absorción, y C_M y C_{CO_2} son las concentraciones de la sustancia M y el CO_2 respectivamente. La rápida transferencia de energía entre los niveles vibracionales ν_3 del CO_2 y ν_i del N_2 produce el defasaje de la señal acústica debida al CO_2 . En efecto, el N_2 excitado en el nivel ν_i pierde su energía vibracional lentamente por colisiones con otras moléculas (CO_2 , O_2 , C_2H_4 , etc.), transfiriéndola a energía traslacional. El tiempo de relajación en el que se produce este fenómeno (τ_{eff}) es del orden del milisegundo⁷.

La fase es:

$$\theta = \arctg \left(\frac{\frac{\omega_0 \tau_{eff}}{1 + (\omega_0 \tau_{eff})^2}}{\left(1 + \frac{C_M \sigma_M}{C_{CO_2} \sigma_{CO_2}} \right) \frac{\nu_i}{\nu_{N_2}} - \frac{(\omega_0 \tau_{eff})^2}{1 + (\omega_0 \tau_{eff})^2}} \right) \quad (3.6)$$

Si $\omega \tau_{eff} \gg 1$ (para una $f \sim 2200$ Hz) las ecuaciones (3.5) y (3.6) se reducen a la expresión (3.7) para la amplitud de la señal FA en fase con el láser ($S_i \cos(\theta_i)$), para la línea láser i .

$$S_i \cos(\theta_i) = K_d P_{0i} \left[C_M \sigma_M - \left(\frac{\nu_{N_2}}{\nu_{las}} - 1 \right) C_{CO_2} \sigma_{CO_2} \right] \quad (3.7)$$

Generalizando para muestras multicomponentes de $n-1$ sustancias, cuya relajación $V-T$ es rápida, y CO_2 en presencia de N_2 obtenemos:

$$S_i \cos(\theta_i) = K_d P_{0i} \left[\sum_{j=1}^{n-1} C_j \sigma_{ij} - \left(\frac{\nu_{N_2}}{\nu_{las}} - 1 \right) \cdot C_{CO_2} \sigma_{CO_2} \right] \quad (3.8)$$

Registrando mediciones de señales FA para distintas líneas láser debidamente elegidas, se puede calcular la concentración de cada sustancia a partir del sistema de ecuaciones (3.8).

3.3 ESQUEMA FA RESONANTE BASADO EN UN LÁSER DE CO₂ CONTINUO MODULADO

3.3.1 Esquema básico

El esquema utilizado es el presentado en la sección 2.2.2. La dificultad en la determinación de fase de este sistema se debe a pequeñas inestabilidades mecánicas del láser ya que posee una gran longitud. Moviéndolo la red de sintonía para cambiar la longitud de onda, es difícil asegurar que no se desvíe el haz láser. Como la referencia del *lock-in* es el optoacoplador del modulador mecánico, siendo éste estabilizado por un cristal, pequeñas desviaciones del haz láser respecto de la abertura de ~5mm de la hoja rotante producen variaciones considerables en la fase medida. Por ejemplo, una desviación de $(8 \times 10^{-3})^\circ$ (décima de mrad) del haz respecto del eje del láser representa una variación de 10° en la medición de fase.

Una buena determinación de fase es fundamental sobre todo cuando en la mezcla hay presencia de CO₂, ya que el mismo produce un defasaje respecto de la excitación láser, como se ha explicado en el apartado anterior. Para subsanar esta dificultad se han desarrollado diferentes alternativas de este esquema básico que se describen a continuación.

3.3.2 Esquema modulado con celda de referencia

Debido a las dificultades ya mencionadas en la determinación de fase se introdujo una celda de referencia (CR) de características similares a la celda de medición (CM). La CR contiene una muestra de C₂H₄ (600 ppm) en N₂, cuya señal FA se encuentra en fase con la excitación ($\tau_{V-T} < 1 \mu\text{s}$ en aire a presión atmosférica⁹). El método implementado requiere para cada medición de dos barridos, uno con la CM y otro con la CR. En la figura 3.2 se muestra el sistema de medición¹⁰.

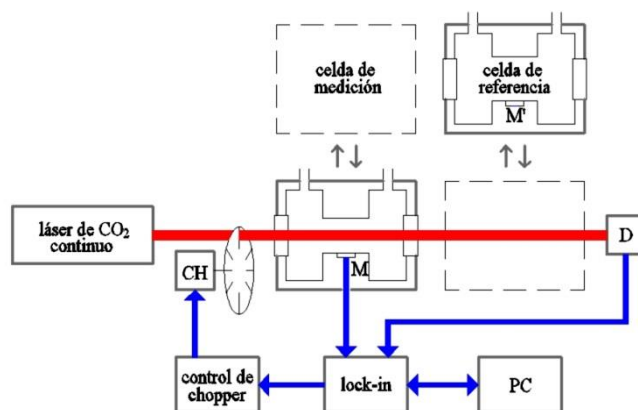


Figura 3.2. Esquema FA modulado con celda de referencia.

Los puntos muestreados que describen la respuesta de fase se aproximan por la función teórica que describe la fase θ que se produce alrededor de una resonancia, para obtener en forma precisa la fase de la señal con respecto al modulador. Las fases de la CM y la CR en la resonancia (θ_{0M} y θ_{0R}) fueron obtenidas mediante el ajuste de los datos experimentales a la conocida dependencia funcional¹¹:

$$\theta = \theta_0 - \arctg \frac{f^2 - f_0^2}{f \cdot \Delta f}, \quad \Delta f = \frac{f_0}{Q} \quad (3.9)$$

donde θ_0 es la fase de resonancia, f_0 es la frecuencia de resonancia, Q es el factor de mérito de la celda y $\theta_{0M} - \theta_{0R} = \Delta\theta_0$, es la fase de la señal FA respecto de la excitación, que utilizamos en el modelo. Resumiendo, la fase neta de la señal acústica respecto del láser es la diferencia entre las fases a la frecuencia de resonancia de la CM y la CR, ambas referidas al modulador. Hemos supuesto que entre las dos mediciones no hay un desvío del haz láser con respecto al eje de la cavidad, de manera que la referencia dada por el acoplador es común a las dos mediciones.

En la figura 3.3 se observan las curvas de fase de las señales FA de la CM (con CO₂ en aire) y la CR (con alta concentración de C₂H₄).

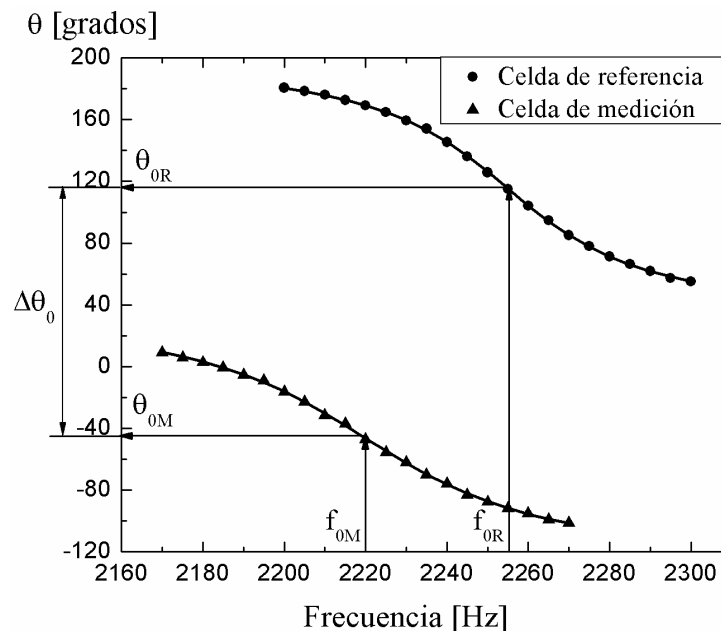


Figura 3.3. Curvas de fase de la señal FA. Ambas fases son referidas al modulador mecánico. f_0 : frecuencia de resonancia.

Se realizó la medición de fase de alrededor de 2% de CO₂ en aire en varias líneas, obteniéndose una fase promedio de 165°, que concuerda con el valor teórico¹².

3.3.3 Esquema modulado utilizando placa de sonido

La desventaja del esquema con CR es que cada medición requiere de dos barridos, haciendo largo y tedioso el proceso de medición. Por otro lado, ambos barridos deben hacerse de manera rápida, ya que un corrimiento del haz láser entre el barrido de la CM y CR produciría una determinación incorrecta de fase.

Para independizar la medición de fase de los desplazamientos del haz láser, se colocó un detector piroeléctrico sobre el que incide directamente una muestra de la radiación láser, que pasa a través de la hoja del modulador, para utilizarlo de referencia del amplificador *lock-in*.

El amplificador *lock-in* presenta una dificultad grave en la detección de fase correcta, cuando la señal de referencia proviene de un detector piroeléctrico. Ésta puede variar notablemente en amplitud de una medición a otra y, aún más, puede ser ruidosa en casos de líneas láser de baja ganancia. Además, la señal del detector puede contener una gran cantidad de armónicos, debido a la respuesta del detector y al mismo perfil temporal del haz modulado. El nivel de disparo de un amplificador *lock-in* es fijo, lo cual nos conduce al hecho de que, al cambiar la sintonía del láser, la señal de referencia se genere a partir de tiempos distintos desde el comienzo del pulso láser y así se detecte un cambio de fase que es falso, ya que en realidad está variando la fase de referencia. Este inconveniente se ilustra claramente en las figuras 3.4 y 3.5.

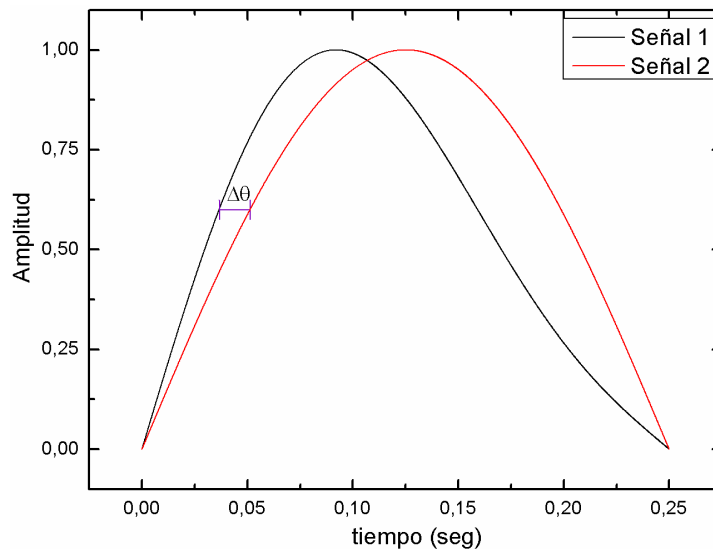


Figura 3.4. Señal con primera armónica de 30% de amplitud sumada a la fundamental (señal 1) comparada con la fundamental (señal 2).

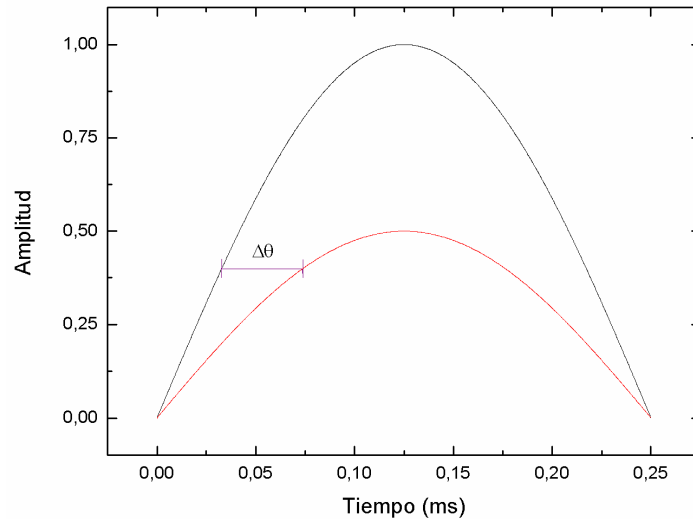


Figura 3.5. Señales de amplitudes diferentes con un mismo nivel de disparo.

Para subsanar este inconveniente, la señal del micrófono, previamente amplificada, y la del piroeléctrico son ingresadas por la entrada de línea de una placa de sonido de PC, una en cada canal. La señal proveniente del piroeléctrico, además de usarse como referencia (R), se puede utilizar como medida de potencia de la radiación láser, para normalización de la señal FA.

En un *lock-in* estándar un circuito enganchado en fase conocido como PLL (*Phase Lock Loop*) genera la señal en fase (P) y en cuadratura (Q) a partir de R . Como una PC carece de tal circuito, es necesario producir estas señales de una manera diferente. P puede ser directamente derivada de R normalizando de forma que su amplitud sea unitaria y Q puede ser obtenida desplazando P en $\pi/2$ radianes. Si f es la frecuencia de la señal de referencia y F_s la frecuencia de muestreo, entonces $N=F_s/f$ es el número de muestras adquirido por ciclo. Por lo tanto, Q puede ser generada descartando los primeros $N/4$ puntos de P , obteniendo de esta manera un desplazamiento cercano a $\pi/2$ radianes. Luego se procesa la señal del micrófono, como se realiza habitualmente en la detección sincrónica, proyectando la señal FA sobre la base (P,Q) .¹³

La amplitud de la señal que ingresa a la placa de sonido debe estar lo más cercana posible al nivel de saturación de la misma, para optimizar la precisión de la medida. Para ello en el programa se calcula automáticamente la ganancia, con la cual debe ser amplificada la señal, y se controla el amplificador (Stanford SR560) por puerto serie. Se barre alrededor de la frecuencia de resonancia ($\approx 2,2$ KHz) en intervalos de 5 Hz para obtener con precisión las medidas de amplitud y fase. En la Figura 3.6 se puede observar el esquema experimental.

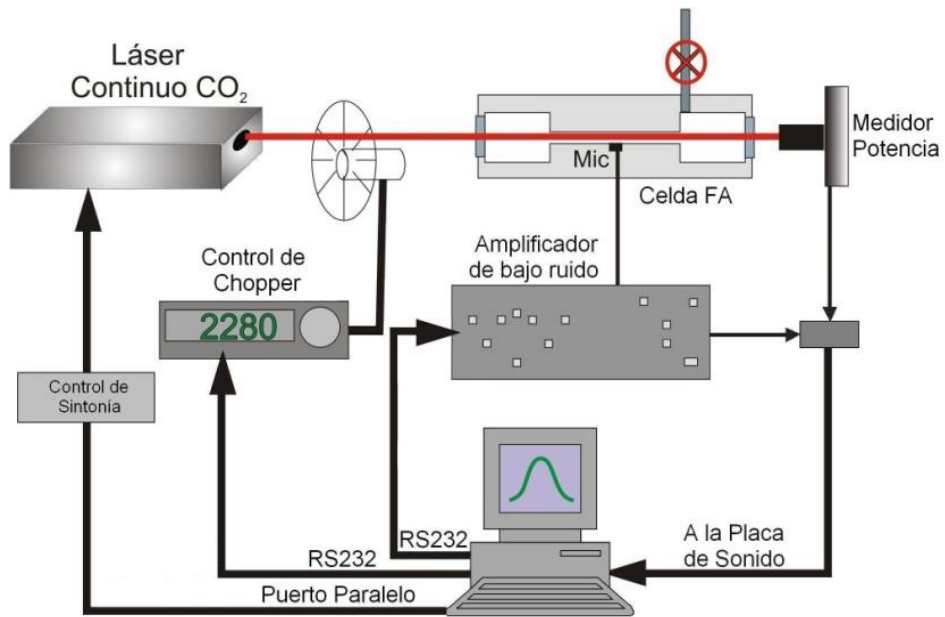


Figura 3.6. (a) Esquema Experimental. P: medidor de potencia, A: amplificador, DSPS: detección sincrónica por placa de sonido.



Figura 3.6. (b) Foto del sistema experimental mostrado en a figura (a).

3.4 EXPERIMENTO

3.4.1 Calibración

La sección eficaz de absorción IR del etileno (C_2H_4) ha sido medida con láser de CO_2 por varios autores^{14, 15}. Por lo tanto es muy conveniente para calibrar nuestro sistema FA y determinar la constante K_d . Con ese resultado es posible determinar secciones eficaces de absorción de otras sustancias de interés.

Se sintoniza el láser en la línea 10P(14) ($949,49\text{ cm}^{-1}$) donde el C_2H_4 tiene su máximo de absorción, siendo el valor de la sección eficaz $1,28 \times 10^{-18}\text{ cm}^2$. Se irradian distintas mezclas de C_2H_4 en aire cromatográfico a presión atmosférica (L'Air Liquide, $H_2O < 5\text{ ppm/V}$, $CO+CO_2 < 0,5\text{ ppm/V}$) y para cada una de ellas se registra el pico de resonancia. La figura 3.7 muestra la amplitud del pico, normalizada a la potencia del láser, en función de la concentración de C_2H_4 , lo cual representa la calibración de nuestro sistema. Conociendo la pendiente de la recta ($K_d \sigma_{eit}$) y la sección eficaz del C_2H_4 en la línea 10P(14) se obtiene K_d .

Para el cálculo de la constante del dispositivo K_d a partir de la calibración del etileno no fue tenido en cuenta el fondo, que es del orden de 10^{-5} V/W y es despreciable frente a los valores de concentración de la figura 3.7.

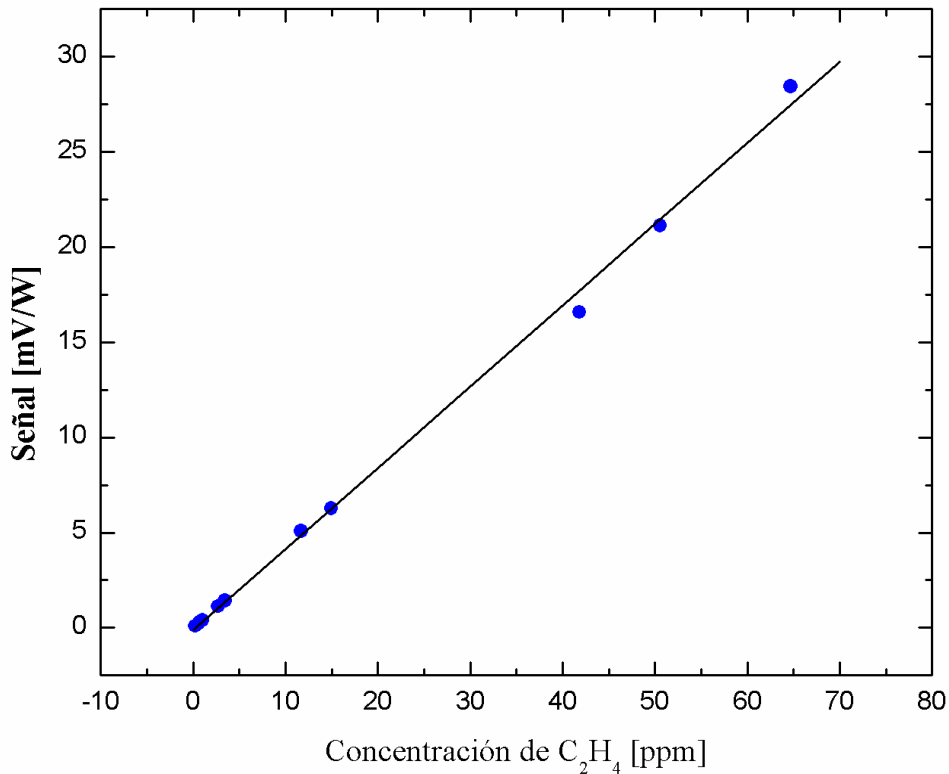


Figura 3.7. Calibración de etileno en aire a presión atmosférica.

3.4.2 Medición de mezclas de CO₂ y C₂H₄ en aire

Utilizando el sistema con CR de la figura 3.3 se realizó la medición de fase de CO₂ en aire en las líneas 10P(14), 10P(16) y se obtuvo, en promedio, una fase de 165°. Con la ecuación (3.3) en ausencia de etileno se calculó en forma teórica una fase de 168°.

Con los valores medidos de amplitud y fase para las líneas 10P(14) y 10P(16), aplicando el sistema de ecuaciones (3.8), se obtuvieron los resultados de la Tabla 3.1. La C nominal es la concentración de las mezclas preparadas en el laboratorio a partir de gases puros en una línea de alto vacío. En la tabla se hace una comparación entre los resultados obtenidos del modelo (3.8) y los que se obtendrían si se considerara que el CO₂ está en fase con la excitación (resolviendo el sistema de ecuaciones (3.1)). En la cuarta columna se puede observar que la fase presenta un cambio apreciable cuando comienza a pesar la concentración de C₂H₄, lo que se suponía en base al modelo. En la última columna se puede observar que, si no se tiene en cuenta el modelo, los resultados de las concentraciones de C₂H₄ son negativos, lo cual carece de significado físico. Esto demuestra la importancia de una buena medición de la fase.

TABLA 3.1: Resultados de mediciones de amplitud y fase en muestras de CO₂ en aire y CO₂+etileno+aire para distintas líneas láser con CR.

C nominal		10P14		10P16		C obtenida con el modelo		C obtenida sin tener en cuenta la fase	
CO ₂ [%]	C ₂ H ₄ [ppm]	S/P [μV/W]	θ [grados]	S/P [μV/W]	θ [grados]	CO ₂ [%]	C ₂ H ₄ [ppm]	CO ₂ [%]	C ₂ H ₄ [ppm]
2,21	-	823	-170	-	-	1,68	-	2,49	-
2,18	-	933	-161	-	-	1,83	-	2,82	-
2,16	-	834	-165	-	-	1,67	-	2,52	-
1,95	1,28	228	-123	678	-161	1,39	1,28	2,21	-1,18
2	0,237	650	-165	705	-162	1,37	0,2	2,07	-0,086

Con el esquema de la figura 3.7 utilizando la placa de sonido se realizaron el mismo tipo de mediciones que fueran realizadas con el esquema con CR. Se comprobó nuevamente una fase promedio de 165° del CO₂ puro, y el cambio de la misma cuando empieza a ser significativa la concentración de C₂H₄. El segundo esquema presenta la ventaja de necesitar de un solo barrido para la medición, obteniéndose la información de amplitud y fase en un solo paso. De esta manera la medición se realiza de manera más rápida, y se evitan errores en la determinación

de fase por corrimientos del haz láser respecto de la abertura del obturador mecánico entre la medición de la CM y la CR.

Como comprobación adicional de la validez del modelo descrito en el apartado 3.2.2, se realizaron mediciones FA a partir de mezclas de CO₂ en aire cromatográfico y se registraron los valores de amplitud y fase con el sistema basado en una placa de sonido, irradiando con la línea láser 10P(14). Los resultados (C_{medida}) obtenidos utilizando la ecuación (3.8) para las concentraciones fabricadas en el laboratorio ($C_{nominal}$), incluyendo señal de fondo con fase y constante del dispositivo previamente determinada con etileno en aire, se muestran en la figura 3.8, resultando la pendiente 0,92 y $\rho^2 = 0,996$. En la figura 3.9 se presenta la fase medida y la calculada con la ecuación 3.6, donde también se ha incluido la señal de fondo y su fase ϕ , medida varias veces a partir de señales FA dadas por cargas de aire puro (80° con un error de 3°)¹⁶. El valor de la pendiente, cercano al esperado que es la unidad, y el buen ajuste de la fase de la señal en función de la fracción de CO₂ indican la bondad del modelo citado.

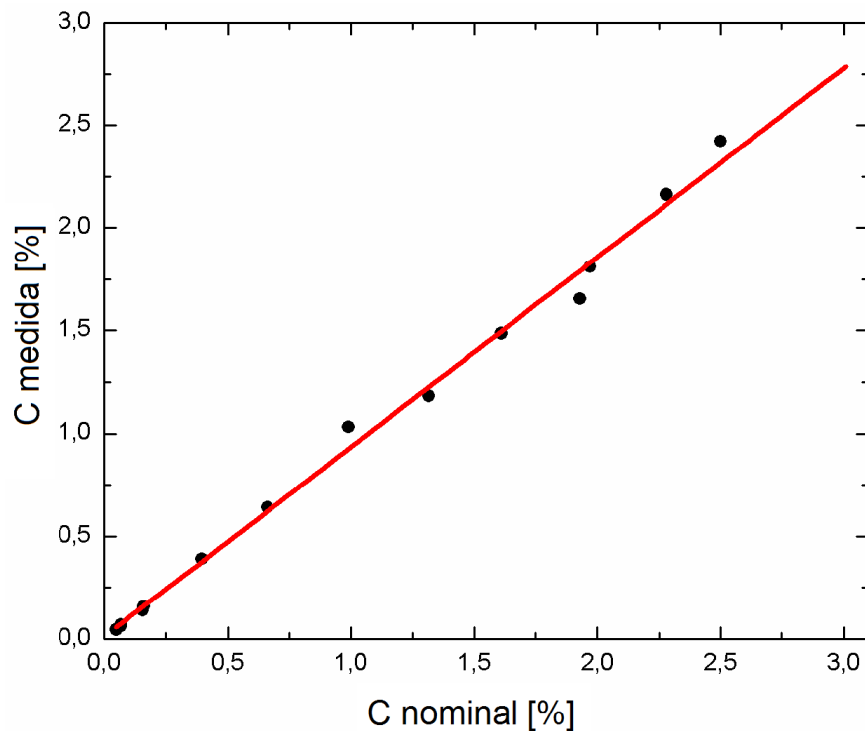


Figura 3.8. Comparación entre las concentraciones FA de CO₂ determinadas con la ecuación 3.8 y valores nominales.

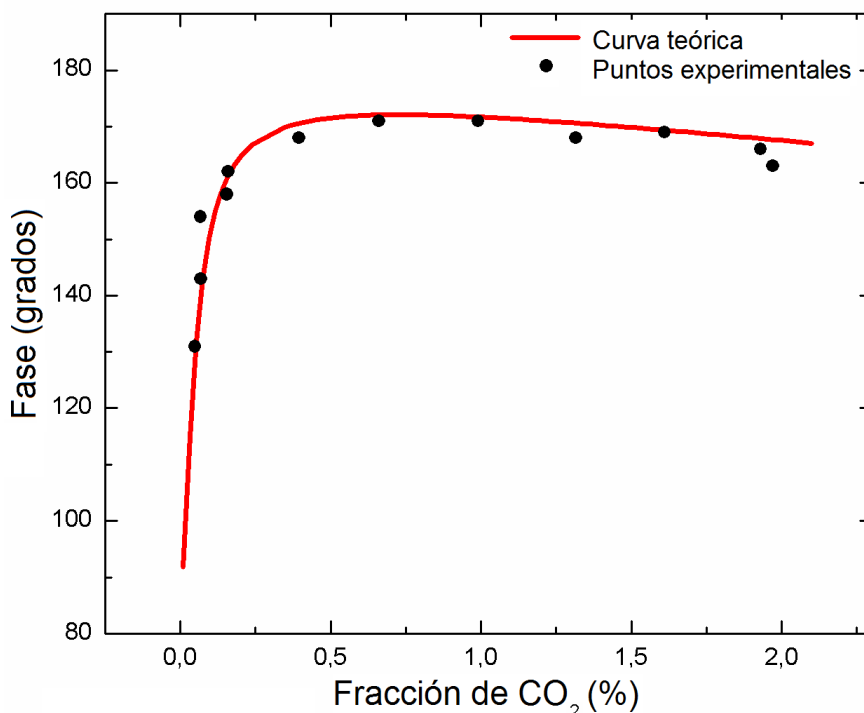


Figura 3.9. Fase de la señal FA de CO₂ para aire y la teórica con ecuación 3.6.

También se verificó la validez del modelo con mezclas de CO₂-etileno. En la Tabla 3.2 se muestran los resultados obtenidos con el esquema con placa de sonido¹⁷.

TABLA 3.2: Resultados de mediciones de amplitud y fase en muestras de CO₂ en aire y CO₂+etileno+aire para distintas líneas láser con placa de sonido.

C nominal		10P14		10P16		C obtenida con el modelo	
CO ₂ [%]	C ₂ H ₄ [ppm]	S/P [μV/W]	θ [grados]	S/P [μV/W]	θ [grados]	CO ₂ [%]	C ₂ H ₄ [ppm]
0,92	0	247	-166	-	-	0,8	0
1,97	0	696	-168	616	-165	2,1	0
2,87	0	891	-160	-	-	2,9	0
1,35	3,16	808	-5	269	-162	1,4	2,9
1,75	8,92	2959	-14	121	-112	1,8	8

En el siguiente capítulo se mostrarán distintas aplicaciones del sistema FA descrito en segundo lugar.

REFERENCIAS

1. M.W. Sigrist: "Air monitoring by laser photoacoustic spectroscopy", in *Air monitoring by spectroscopic techniques*, M.W. Sigrist ed., Vol. 127 of Chemical Analysis (John Wiley & Sons, New York, 1994), pp. 163-238.
2. http://www.wmo.int/pages/mediacentre/press_releases/pr_991_en.html (15/10/2014).
3. A .D. Wood., M. Camac y E.T. Gerry: "Effects of 10.6- μ Laser Induced Air Chemistry on the Atmospheric Refractive Index", *Appl. Opt.* **10**, 1877-1884 (1971).
4. P. C. Clasy: "Infrared optoacoustic spectroscopy and detection", in *Optoacoustic spectroscopy and detection*, Yoh-Han Pao ed., (Academic Press, New York y Londres, 1977), pp. 134-166.
5. V. P. Zharov, V. S. Letokhov, *Laser Optoacoustic Spectroscopy* (Springer-Verlag, Berlín, 1986).
6. P. L. Meyer y M. W. Sigrist: "Atmospheric pollution monitoring using CO₂ – laser photoacoustic spectroscopy and other techniques", *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 1779-1807 (1990).
7. R. Rooth, A. Verhage y L. Wouters: "Photoacoustic measurement of ammonia in the atmosphere: influence of water vapor and carbon dioxide", *Appl. Opt.* **29**, 3643-3653 (1990).
8. A. Peuriot, G. Santiago y V. Slezak: "Simulación y caracterización de una celda fotoacústica unidimensional", *Anales AFA* **15**, 90-93 (2004).
9. A. Petculescu, B. Hall, R. Fraenzle, S. Phillips y R. M. Lueptow: "A prototype acoustic gas sensor based on attenuation (L)", *J. Acoust. Soc. Am.* **120**, 1779-1782 (2006).
10. N. M. Zajarevich, A. L. Peuriot, V. B. Slezak, G. D. Santiago y M. G. González: "Influencia del CO₂ en la respuesta de fase de un sistema fotoacústico para detección de muestras multicomponentes", *Anales AFA* **19**, 63-66 (2008).
11. A. Miklós, P. Hess y Z. Bozóki: "Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology", *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 1937-1955 (2001).
12. M. Moeckli, *In-Situ Atmospheric Trace Gas Monitoring by CO₂ Laser Photoacoustic Spectroscopy*, tesis doctoral del Swiss Federal Institute of Technology, ETH, Zurich (1997).
13. M. G. González, G. D. Santiago, V. B. Slezak y A. L. Peuriot: "Simple synchronic detection at audio frequencies through a PC sound card", *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 055108-1-055108-4 (2007).

14. M. Muertz, B. Frech y W. Urban: “High-resolution cavity leak-out absorption spectroscopy in the 10- μ m region”, Appl. Phys. B **68**, 243-249 (1999).
15. <http://cfa-www.harvard.edu/HITRAN/hitradata04/>
16. V. Slezak, A. Peuriot, N. Zajarevich, M. González y G. Santiago: “Characterization of a precise phase-reading CO₂ laser-based photoacoustic spectrometer”, Journal of Physics: Conference Series (JPCS), (2010).
17. A. J. Mitchell, M. G. González, G. D. Santiago, N. M. Zajarevich, F. González, A. L. Peuriot, V. B. Slezak: “Espectrómetro fotoacústico simple para detección de gases en mezclas multicomponentes”, Anales AFA **20**, 23-27 (2009).

Aplicaciones de sistemas FA resonantes

4.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describen distintas aplicaciones de un sistema FA resonante excitado por un láser continuo de CO₂ modulado para la detección de trazas. Se muestra la potencialidad de la técnica, la cual tiene un amplio espectro de uso, aplicándola en muestras de múltiples componentes.

En primer lugar se estudiará la detección cuantitativa de gases emitidos por escapes de automóviles, relacionados con la contaminación del medio ambiente y el calentamiento global. También se analizará la posibilidad de detección de componentes orgánicos volátiles en el interior de automóviles. Luego se aplicará la técnica FA a la determinación de concentraciones de H₂O y CO₂ en aire ambiente. Por otro lado se realizarán mediciones de trazas gaseosas emanadas de frutas y verduras almacenadas, particularmente tomates *cherry*. Finalmente se utilizará la técnica FA para la detección temprana de deterioro en cables de alta tensión a través de la determinación de trazadores utilizados para localización de pérdidas en cables de alta tensión subterráneos OF (*oilfilled*)

4.2 CONTROL DE EMISIONES VEHICULARES

La contaminación del aire incide en la calidad de vida de la población en diversas formas, afectando la visibilidad, deteriorando los materiales y produciendo daños a la salud de los seres vivos, particularmente al hombre. Las vías de acción de los contaminantes sobre la salud son diversas y están relacionadas mayoritariamente con afecciones respiratorias, sobre todo en el caso de los niños, los ancianos, los enfermos y las personas que realizan actividades físicas demandantes. Otros efectos posibles son alteraciones del sistema nervioso o cerebral, que pueden redundar en disfunciones y en disminución de la capacidad intelectual. Algunos contaminantes tienen efectocancerígeno¹. Otro factor que altera la vida de nuestro planeta es el calentamiento global, que, entre otras causas,

se origina en la combustión. El mismo está ligado al balance de radiación de la tierra, el cual está determinado por la radiación solar incidente y la radiación térmica emitida por la misma. Algunos gases, como por ejemplo el CO_2 , absorben parte de ésta última, no dejando que sea liberada al espacio, produciendo el incremento de la temperatura. El desarrollo de métodos sensibles, que permitan medir al mismo tiempo varias sustancias y con amplio rango dinámico, es de sumo interés para el estudio de estos problemas que nos afectan diariamente.

En este apartado analizamos la determinación de concentraciones de algunos gases presentes en muestras tomadas de escapes de autos, los cuales tienen fuertes bandas de absorción en el infrarrojo². Una de las sustancias que se detecta en estas muestras es el etileno, cuya detección con el método FA es conocida, ya que, además, aparece en distintas clases de procesos biológicos, y presenta una *huella digital* muy característica en el espectro infrarrojo, como se mostró en la sección 3.4. Con un sistema FA se midieron altas concentraciones de CO_2 y C_2H_4 en escapes de algunos vehículos, y se analizó la posibilidad de detectar otros VOCs y amoníaco. Para ello se seleccionaron las longitudes de onda adecuadas para cada sustancia, se analizaron muestras provenientes de distintos automóviles y se estudió la acción del catalizador sobre la producción de CO_2 .

4.2.1 Método

El sistema FA utilizado (Figura 3.3) es el descrito en la sección 3.3.2 con celda de referencia (CR), en el cual la fuente de radiación es un láser continuo de CO_2 sintonizable modulado por un obturador mecánico. El haz láser atraviesa dos diafragmas: uno (diámetro 5 mm) elige la parte central más homogénea del haz y el otro minimiza señales espurias debidas al haz dispersado por bordes. La cavidad acústica de aluminio fue descrita en 3.3.1. El modo longitudinal de frecuencia más baja, que presenta máximo en el centro, donde se encuentra el micrófono, está centrado en $\sim 2200\text{Hz}$.

Como resultado de la combustión de automóviles se obtienen CO_2 y otros gases (CO , NO_x y VOCs). El CO_2 genera una señal acústica que presenta una diferencia de fase de aproximadamente 165° respecto de la excitación, como se explica en el punto 3.2. Debido a ese retraso, la medición de fase es muy importante. Por las dificultades en la determinación de la fase descritas en el punto 3.3.2 se utiliza el método de la celda de referencia CR.

Se calibró el sistema con mezclas de C_2H_4 en aire a presión atmosférica, preparadas en el laboratorio a partir de diluciones en aire cromatográfico de una mezcla certificada de 605 ± 13 ppmV (etileno en N_2 , L'Air Liquide). La elección de etileno se debe a que está contenido en las muestras bajo estudio y además presenta un pronunciado máximo de absorción en la línea 10P(14) ($949,49\text{ cm}^{-1}$), lo que lo hace apropiado para tal fin. Además su sección eficaz ha sido medida por varios autores^{3,4}. De la pendiente de la recta ($\rho^2 = 0,9976$ y error = 3,7%) la constante resultó ser $K_d = 3,33 \times 10^{14}$ V/W ppm cm^2 .

Para un conjunto de sustancias típicamente presentes en la emisión de motores a explosión, con bandas de absorción en la región del infrarrojo medio (etileno, CO_2 , benceno, tolueno, etc.⁵), se eligieron con mucho cuidado las líneas láser para realizar las mediciones. El criterio adoptado tuvo en cuenta que cada una de ellas correspondiera o estuviera cerca de un máximo relativo de una de las sustancias estudiadas, situación en la cual la condición de la matriz del sistema es lo más chica posible. Las concentraciones de los gases presentes en la muestra se obtuvieron resolviendo el sistema de ecuaciones (3.8); por lo tanto se debían realizar como mínimo tantas mediciones en longitudes de onda distintas como sustancias propuestas. En particular, el CO_2 presenta una sección eficaz poco variable en las líneas estudiadas del láser (ver Fig. 4.1).

En las muestras de escapes, observando el contraste de señal FA ante irradiación con la línea 10P(14) y las adyacentes, se notó una clara presencia de CO_2 y C_2H_4 , y se investigó la posible presencia de benceno, tolueno y amoníaco; éste último como producto en convertidores catalíticos. Por lo tanto, para realizar las mediciones en la banda de $10\text{ }\mu\text{m}$ se eligieron las siguientes líneas: 10P(14), en la que el C_2H_4 presenta el máximo de absorción, 10P(16), en la que también presenta una apreciable sección eficaz, pero 7 veces menor que la máxima, lo cual permite distinguir la *huella digital* de esta sustancia, 10P(24) donde el CO_2 absorbe sin interferencias y 10P(32) para investigar la presencia de amoníaco en los vehículos con catalizadores (Figura 4.1). En la banda de $9\text{ }\mu\text{m}$ se eligieron las líneas 9P(20) y 9P(28) para identificar benceno y tolueno (Figura 4.2). Ambas figuras se obtuvieron de la base de datos HITRAN⁴.

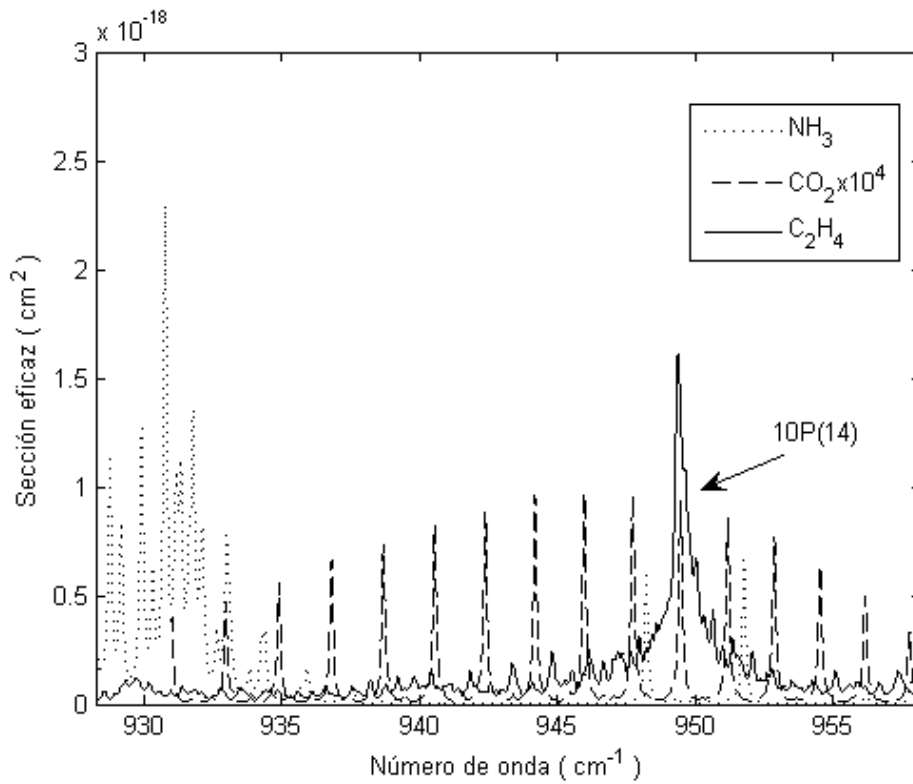


Figura 4.1. Espectro de absorción de etileno, CO₂ y amoníaco en el rango de emisión del láser de CO₂ (banda de 10,6 μm).

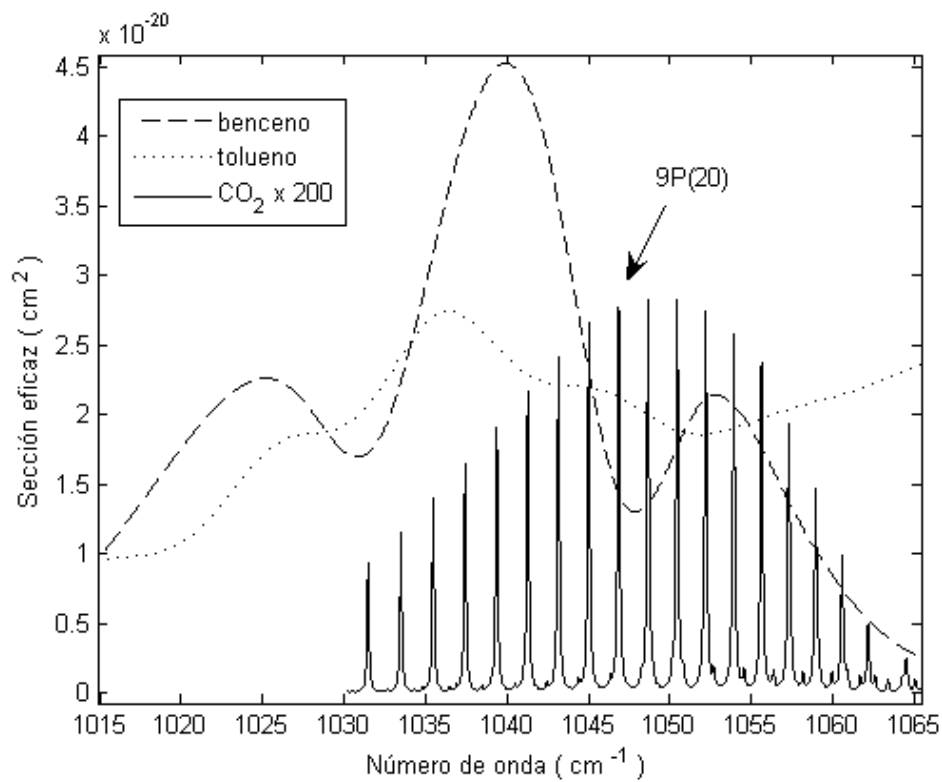


Figura 4.2. Espectro de absorción de benceno, tolueno y CO₂ en el rango de emisión del láser de CO₂ (banda de 9,6 μm).

Para tomar las muestras de los escapes de los autos se utilizó un desecador de sulfato de calcio anhidro (Drierite) y filtros de partículas de 0,22 μm . De esta forma se minimizó la influencia del H_2O en las mediciones, ya que la sección eficaz de absorción máxima es $3,4 \times 10^{-23} \text{ cm}^2$ (línea 10R(20)). En el caso de autos con catalizador se tomaron muestras en frío y caliente, para realizar la comparación entre muestras con el catalizador fuera de servicio o funcionando, respectivamente.

Con las mediciones de amplitud y fase en las longitudes de onda elegidas se resolvió el sistema de ecuaciones lineales (3.8) mediante cuadrados mínimos, proponiendo diferentes conjuntos de sustancias. En el análisis de las emisiones de algunos automóviles se investigó la posible presencia de amoníaco, en especial como producto del convertidor catalítico, además de etileno y CO_2 ; en otros casos se estudió además la posible emanación de benceno y tolueno. Cuando la solución del sistema daba un resultado físicamente inaceptable, como concentraciones negativas, o del orden del mínimo detectable para una dada sustancia, se eliminaba la misma y se resolvía nuevamente el sistema.

Para determinar la señal de fondo (S_F) y, de esta manera, obtener los límites de detección de nuestro dispositivo, se cargó la celda de medición (CM) con aire cromatográfico (L' Air Liquide $\text{H}_2\text{O} < 5 \text{ ppm/V}$, $\text{CO} + \text{CO}_2 < 0.5 \text{ ppm/V}$) a presión atmosférica y se realizó el mismo procedimiento anterior. Se obtuvo una media de S_F de $4 \mu\text{V/W}$ para todas las líneas láser elegidas. En la Tabla 4.1 se muestran los límites de detección (LD) del sistema para las sustancias ya nombradas anteriormente:

TABLA 4.1: Concentraciones mínimas calculadas a partir de la señal para aire cromatográfico.

Sustancia	Línea láser	Número de onda (cm^{-1})	σ ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	C_{min} (ppm)
C_2H_4	10P(14)	949,49	128	0,01
CO_2	10P(24)	940,56	$8,1 \times 10^{-3}$	156
CO_2	9P(20)	1046,8	$1,38 \times 10^{-2}$	91
Benceno	9P(20)	1046,8	1,4	0,9
Benceno	9P(28)	1039,36	4	0,32
Tolueno	9P(20)	1046,8	2,1	0,6
Tolueno	9P(28)	1039,36	2,4	0,53
NH_3	10P(32)	933	77	0,016

Los resultados de la tabla fueron calculados según el criterio:

$$C_{k \text{ min}}(v_i) = \frac{S_F}{K_d \sigma_{ki} P} \quad (4.1)$$

4.2.2 Resultados

En una primera etapa se investigó la posible presencia de C_2H_4 , CO_2 y NH_3 en las muestras tomadas de escapes de diferentes autos. Para ello se eligieron las líneas: 10P(14), 10P(24) y 10P(32) del láser (ver Figura 4.1). Con la amplitud y fase medida en cada una de estas líneas se resolvió el sistema de ecuaciones (3.8) obteniéndose los resultados de la Tabla 4.2.

TABLA 4.2: Resultados de mediciones FA en autos nafteros.

Auto	Año	Motor	Catalizador	C_2H_4 [ppm]	CO_2 [ppm]	NH_3 [ppm]
Peugeot 206	2005	Nafta 1.6 dm ³	Frío	0,048	2088	< LD
			Caliente	0,48	5753	< LD
Fiat Palio	2007	Nafta 1.4 dm ³	Frío	5	4478	< LD
			Caliente	2,53	6109	< LD
Chevrolet LUV	1997	Nafta 2.3 dm ³	-	73	17370	< LD

Para los autos con catalizador se hicieron mediciones en frío y caliente, donde se observó un claro aumento de CO_2 cuando el auto estaba en régimen. Se detectó etileno en todos los casos, pero el LD de nuestro dispositivo no permitió determinar la presencia de NH_3 . Debe destacarse la alta emisión de C_2H_4 y CO_2 en la camioneta Chevrolet, con tecnología basada en carburador. El Fiat Palio contamina más que el Peugeot 206, si bien este último es de mayor cilindrada.

En la segunda etapa se estudió la aplicación del sistema FA para detección de C_2H_4 , CO_2 , tolueno y benceno en autos en régimen y regulando. Para ello se eligieron las líneas: 10P(14), 10P(16), 10P(24), 9P(20) y 9P(28) del láser (ver Figura 4.2), obteniendo los resultados de la Tabla 4.3. El sistema de ecuaciones está sobredimensionado con el objetivo de asegurar, en especial, la presencia de etileno, que presenta un neto contraste entre las líneas 10P(14) y 10P(16).

TABLA 4.3: Resultados de mediciones en autos nafteros y gasoleros.

Auto	Año	Motor/dm ³	C_2H_4 [ppm]	CO_2 [ppm]	Tolueno [ppm]	Benceno [ppm]
Fiat Palio	2007	Nafta/1,4	3,34	3879	< LD	< LD
Chevrolet LUV	1997	Nafta/2,3	53,3	31895	49	5,54
Volkswagen Carat	1991	Nafta/2,0	76,9	28160	< LD	< LD
Fiat Duna	1993	Diesel/1,3	1,6	3680	< LD	< LD
Renault 19	1999	Diesel/1,9	1,54	3429	< LD	< LD

En la camioneta Chevrolet LUV se pudo observar una clara presencia de tolueno y, en menor proporción, benceno. En el resto de los autos los resultados obtenidos de tolueno y benceno indicaban que sus concentraciones estaban por debajo del límite de detección de nuestro sistema.

4.3 DETECCIÓN DE COVs EN EL INTERIOR DE AUTOMÓVILES

Los COVs (Componentes Orgánicos Volátiles) en el aire del interior de automóviles nuevos pueden provenir de telas, alfombras, adhesivos, pinturas y humo del exterior y pueden representar en algunos casos un riesgo para la salud por su toxicidad, en especial cuando los autos están expuestos al sol en playas de estacionamiento y en su interior se alcanzan temperaturas de hasta 50°C.

Se estudió la aplicación de dos diferentes sistemas FA al control del aire del interior de diferentes automóviles, expuestos al sol y estacionados con motor apagado, recogiendo las muestras sin previo procesamiento dentro de la celda FA.

Los tóxicos que se pueden encontrar adentro de un auto y sus efectos son⁶:

- **Benceno**: cancerígeno;
- **Tolueno**: agente de disfunción del sistema nervioso;
- **Acetona**: irritante de mucosas;
- **Estireno**: cancerígeno;
- **Ciclohexano**: cancerígeno;
- **Etilbenceno**: agente tóxico sistémico.

4.3.1 Esquemas experimentales

Los dos esquemas FA resonantes utilizados se basan en fuentes infrarrojas distintas: un láser de CO₂ como el utilizado en el caso anterior y un OPO (Oscilador paramétrico óptico). El OPO IR comercial se compone de un láser de Nd:YVO₄ (1,064 μm), excitado con diodos láser y pulsado por medio de un modulador acusto-óptico a una frecuencia de 150 kHz, repetición que representa una excitación cuasi-continua para los procesos que nos atañen en la generación de señales FA. El láser de Neodimio contiene un cristal no-lineal adentro de la cavidad (niobato de litio, LiNbO₃) para aumentar la densidad de energía y convertir con mayor eficiencia la radiación de 1,064 μm a la región de 3 μm.

Al igual que en el sistema FA utilizado en los escapes de autos, el haz emitido para ambos sistemas por las fuentes de luz es modulado por un obturador mecánico. Se utilizó la misma celda que en la sección 4.2.

El primer sistema, basado en láser continuo de CO₂, se modificó en la adquisición y procesamiento de señal respecto del utilizado en los escapes de autos. De esta forma no fue necesaria la utilización de la CR. En este caso la señal de micrófono es amplificada y enviada a la entrada de la placa de sonido de la PC, junto a la señal de un detector piroeléctrico que es referencia de potencia y fase. Las dos señales son digitalizadas y procesadas en la PC (se explica en detalle en el punto 3.3.3).

En el segundo caso el sistema está basado en un OPO, en el cual el direccionamiento del haz es estable, comparado con el láser de CO₂, posiblemente por ser una fuente compacta. Por lo tanto la señal del micrófono es detectada y procesada de la forma clásica por un amplificador *lock-in*, pero en este caso la fase relativa a la excitación se puede determinar a partir de la referencia generada por el optoacoplador del obturador mecánico. La ventaja de este sistema es que el OPO permite el barrido automático en longitud de onda, sin necesidad de realineación entre medidas, lo cual evita la frecuente interacción con el usuario y ahorra tiempo de medición. El OPO es fabricado por M-Squared lasers con una potencia máxima a 3,1 μm de 300 mW, continuamente sintonizable entre 2,88 y 4,5 μm y ancho de línea de emisión a 3,1 μm menor que 6 nm.

4.3.2 Espectro FA de benceno y tolueno con láser de CO₂

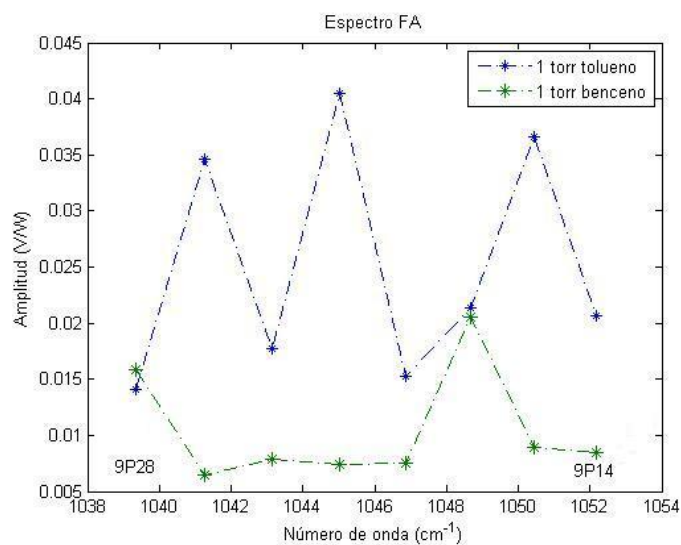


Figura 4.3. Espectro FA de benceno y tolueno con láser de CO₂.

Se realizó el espectro FA de 1 torr de tolueno y benceno en airea presión atmosférica con el láser de CO₂, para la líneas 9P(28) a 9P(14) correspondientes a cada uno de los puntos de la Figura 4.3 (alrededor de 9 μm). En este caso, al no realizar la medición diferencial, se pudieron repetir los barridos para una misma

muestra varias veces sin perder precisión en la determinación de la fase. En este caso el límite de detección se calculó determinando la concentración correspondiente a una señal de 3σ del fondo correspondiente a señal de aire cromatográfico⁷ el cual resultó ser de 0,22 ppm para el tolueno y 0,44 ppm para el benceno.

4.3.3 Espectros FA con OPO

Se registró la variación de amplitud con la longitud de onda en el rango donde presentan un máximo de absorción el benceno y tolueno coincidentes con un mínimo del agua (Fig. 4.4). Se obtuvo un límite de detección para una señal de 3σ del fondo de aire cromatográfico de 0,71 ppm para el tolueno (correspondiente a una señal de $12 \mu\text{V/W}$) y 0,52 ppm para el benceno (correspondiente a $12 \mu\text{V/W}$).

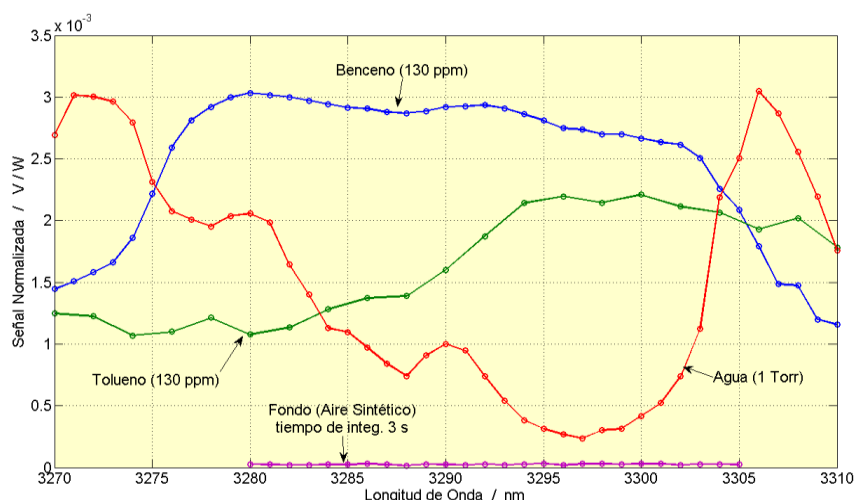


Figura 4.4. Espectros FA de benceno, tolueno y HO₂ con OPO.

4.3.4 Mediciones del interior de automóviles

Las mediciones realizadas en el interior de automóviles nuevos con láser de CO₂ se muestran en la Tabla 4.4. En el momento de la medición el Gol tenía 5 días de llegada al concesionario, los otros dos autos estaban en el mes inmediatamente posterior a la compra. Para las mediciones se buscaron autos muy nuevos, debido a que los niveles de benceno y tolueno decrecen en el tiempo.

TABLA 4.4: Mediciones del interior de autos con láser de CO₂.

Línea láser CO ₂	Amplitud Normalizada (10^{-4} V/W)			
	Nissan 2010	Gol 2010	Chevrolet 2010	Fondo
9P(14)	2,65	5,44	7,15	20,7
9P(20)	1,79	4,65	4,29	4,08
9P(28)	2,65	2,86	3,14	4,94

En el sistema con láser de CO₂ las concentraciones de benceno y tolueno en las muestras colectadas muestran estar por abajo del TWA (límite de exposición permitida para industria).

Para el sistema basado en OPO se tomó una muestra de un auto Ford Focus modelo 2009 (dentro del año de compra) expuesto al sol, directamente en la celda FA, previamente evacuada en alto vacío. El espectro FA obtenido presenta el mismo perfil que el aire ambiente con intensidad distinta, debido a diferente nivel de humedad (Fig. 4.5). En la figura se representa en verde una señal correspondiente a 4,5 Torr de agua en aire, coincidente con el espectro del interior del auto. Este valor de humedad es perfectamente factible si se considera que la presión de vapor del agua a 46^oC es 75 Torr. Se concluye que el aire húmedo no permite distinguir los COVs nombrados.

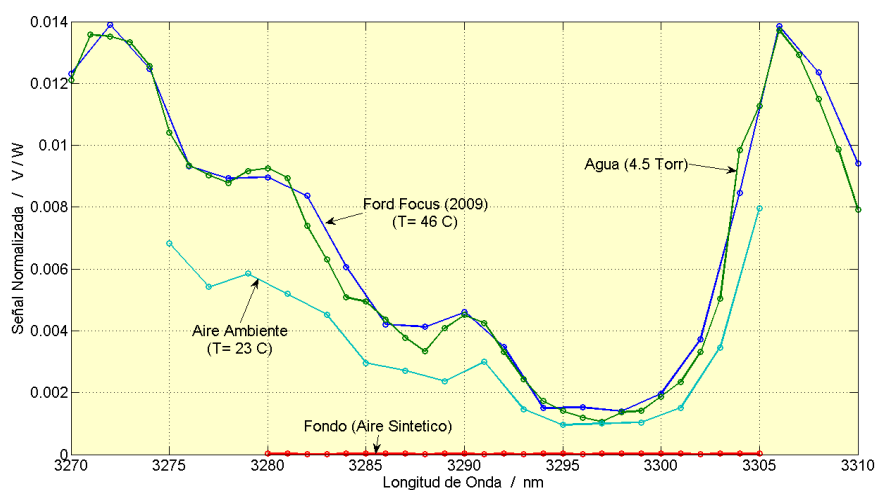


Figura 4.5. Espectros FA con Oscilador Paramétrico Óptico.

En el sistema basado en OPO el fondo del aire ambiental y del auto, debido sobre todo al agua, supera el nivel de señal de benceno correspondiente al máximo límite de toxicidad (TWA) cuyo límite de exposición permitida para industria es 1 ppm (aproximadamente 23 $\mu\text{V}/\text{W}$ deducido de la fig 4.4, suponiendo linealidad con la concentración). En cambio permite claramente detectar el nivel de alarma de 500 ppm. Por otro lado, el sistema basado en el OPO permite medir el máximo TWA de tolueno (promedio temporal por 8 horas: 200 ppm)⁸ en la región alrededor de 3297 nm, ya que esa cantidad de tolueno daría una señal FA alrededor de 4×10^{-3} V/W, estimado a partir de la figura 4.4. Ninguno de los autos investigados presenta niveles de tolueno o benceno por arriba del fondo de agua. Concluimos que para distinguir el máximo TWA del benceno se deben secar muy bien las muestras, en especial porque en general se toman a temperaturas ambiente más altas que la

normal. En cambio para detectar el nivel de alarma no es necesario el proceso de secado.

4.4 DETECCIÓN DE H₂O Y CO₂

Se utilizó el sistema FA basado en un láser continuo de CO₂ como el descrito para el caso anterior. La adquisición y procesamiento de señal se realizó a través de la placa de sonido de la PC. En la figura 4.6 se muestran los espectros del CO₂ y HO₂ de la base de datos HITRAN⁴.

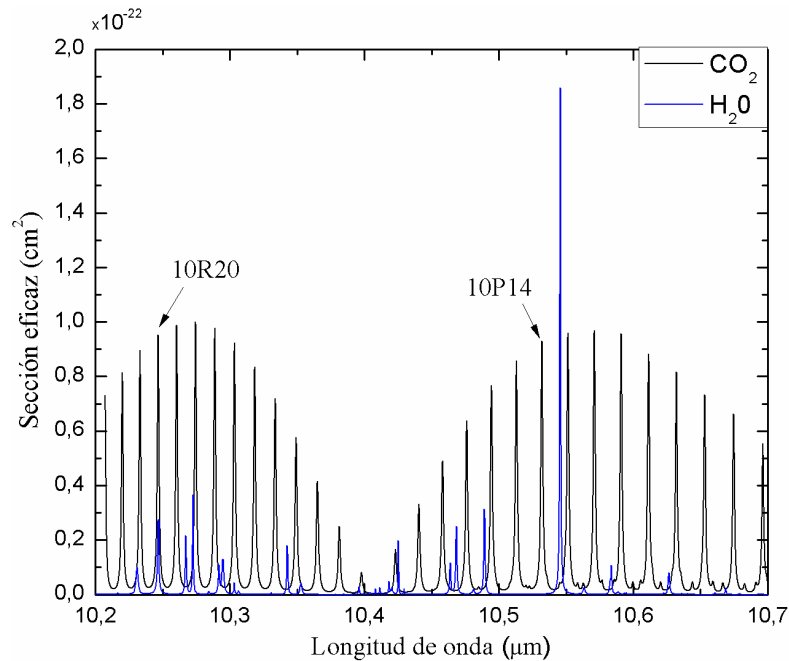


Figura 4.6. Espectros del CO₂ y HO₂.

Se analizó experimentalmente la validez del modelo teórico de ecuaciones de tasa poblacional por el cual se predice que el módulo y la fase de la señal presentan una dependencia con la concentración de CO₂ y H₂O, según la ecuación 3.8. Con este objetivo se realizaron mediciones FA a partir de distintas concentraciones de H₂O irradiando con la línea láser 10R(20) de 10,24 μm, de CO₂ y de mezclas de CO₂-H₂O con distintas líneas láser, eligiéndolas adecuadamente para obtener una buena relación señal a ruido y evitar errores por interferencia entre los espectros de absorción de estas moléculas (Figura 4.6)⁹. Las mediciones se realizaron rápidamente para evitar variación en la señal FA por condensación y/o adsorción del agua. Para ello se controló la estabilidad de la señal FA repitiendo el barrido en frecuencias varias veces.

4.4.1 Mezclas de H₂O y CO₂

Se prepararon mezclas controladas de H₂O y CO₂ en aire a 1 Atm, en una línea de vacío. Con la lectura del medidor de presión se conocen las concentraciones de las sustancias de la mezcla, las cuales se comparan con los resultados obtenidos de la medición FA aplicando las ecuaciones 3.8 y la constante del dispositivo determinada previamente.

Se eligieron las líneas láser 10R(20), donde el H₂O tiene su máximo de absorción, y la 10P(14) para el CO₂, que tiene un coeficiente de absorción parejo en todas las líneas, y se resuelve el sistema de ecuaciones (3.8).

TABLA 4.5: Mezclas de H₂O y CO₂ en aire a 1 Atm.

H ₂ O nom. [%]	H ₂ O med. [%]	Error [%]	CO ₂ nom. [%]	CO ₂ med. [%]	Error [%]
1,32	1,01	-23,5	1,97	1,33	-32,5
1,95	2,09	7,18	1,62	1,22	-24,7
0,66	0,38	-42,4	1,84	1,86	1,09

En la Tabla 4.5 se muestra para distintas mezclas la comparación entre las concentraciones obtenidas de la lectura del medidor de presión de la línea de vacío (nominal), y las obtenidas de la medición FA (medidas) aplicando la ecuación. 3.8. Los errores más grandes provienen probablemente de las cargas con agua por lo que se comentó más arriba.

4.4.2 Mediciones de aire ambiente

Con el sistema FA se midió la concentración de CO₂ en la atmósfera urbana. Debido a la pequeña señal FA, fue necesario tener en cuenta la señal de fondo en amplitud y fase. En la Tabla 4.6 se presentan los resultados con un error estimado de alrededor del 10%.

TABLA 4.6: Mediciones de aire ambiente.

T [°C]	H[%] Humedad Relativa	H ₂ O [%] Calculada	H ₂ O [%] Medida	CO ₂ [ppmV]
25,8	47	1,6	0,971	366
20,5	43	1	0,561	320
28	40	1,5	0,813	350

Las mediciones son consistentes con el rango de valores de registros recogidos en los últimos años. El contenido de vapor de agua que se obtuvo estaba por debajo de la indicada por un higrómetro; la diferencia, como se ha comentado antes, puede ser causada por procesos de adsorción ya que el agua es una molécula altamente

polar. Se logró medir la concentración natural de CO₂, arrojando resultados concordantes con los que están establecidos mundialmente.

En resumen, las pruebas satisfactorias que se llevaron a cabo muestran que esta configuración simple y compacta es adecuada para el seguimiento de componentes atmosféricos mayoritarios.

4.5 MEZCLAS GASEOSAS EMANADAS POR TOMATES *CHERRY*

En esta sección se muestra la aplicación de la espectroscopía FA al control de un proceso biológico. El C₂H₄ es la única hormona gaseosa de los vegetales, y está ligada al crecimiento y maduración de los mismos. La cantidad emitida puede ser una medida del *stress* al que está sometida la planta. Por otro lado, en la producción y comercialización en gran escala de frutos se recurre al control de la maduración, caracterizado por la cantidad de C₂H₄ emitido, entre otros gases, utilizando atmósferas controladas, para poder así planear cuidadosamente las operaciones de transporte y distribución. En particular, se estudiaron trazas gaseosas emanadas por tomates *cherry*. Se realizaron mediciones detectando C₂H₄, CO₂, H₂O y etanol (C₂H₅OH) en condiciones aeróbicas. Para ello se utilizó el sistema fotoacústico resonante, basado en un láser de CO₂ resolviendo el sistema de ecuaciones lineales como se explicó en las aplicaciones anteriores. Con este sistema se comparó la evolución de dos grupos de tomates extraídos de un mismo lote, unos verdes y otros rojos, a lo largo de una semana.

4.5.1 Espectros de absorción de las distintas sustancias

Se colocan los tomates dentro de un recipiente cerrado y se pretende analizar por la técnica FA una muestra extraída en forma controlada. Para elegir las líneas del láser adecuadas para detectar cada sustancia estudiamos los espectros de absorción de las mismas. Las principales sustancias absorbentes en la región de emisión del láser de CO₂, que caracterizan estas emisiones¹⁰ son: C₂H₄, CO₂, H₂O y C₂H₅OH. Nuevamente, se elige la línea láser coincidente con un máximo de absorción de cada sustancia y se verifica que no coincida con el máximo de otro gas a medir; de esta manera se busca la ortogonalidad del sistema de ecuaciones (mínimo condicionamiento de la matriz). En la figura 4.7 y 4.8 se muestran los espectros de absorción en las bandas de 9 y 10 μm respectivamente.

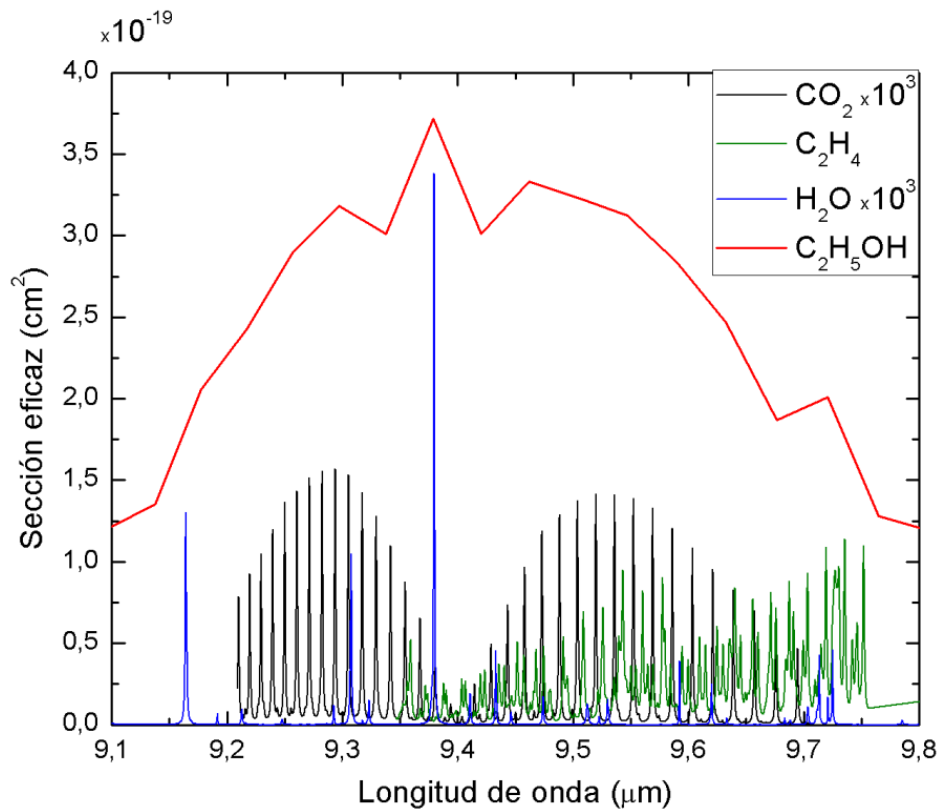


Figura 4.7. Espectros de absorción en 9 μm . (obtenidos de la base de datos HITRAN⁴, excepto el rojo obtenido de la NIST¹¹)

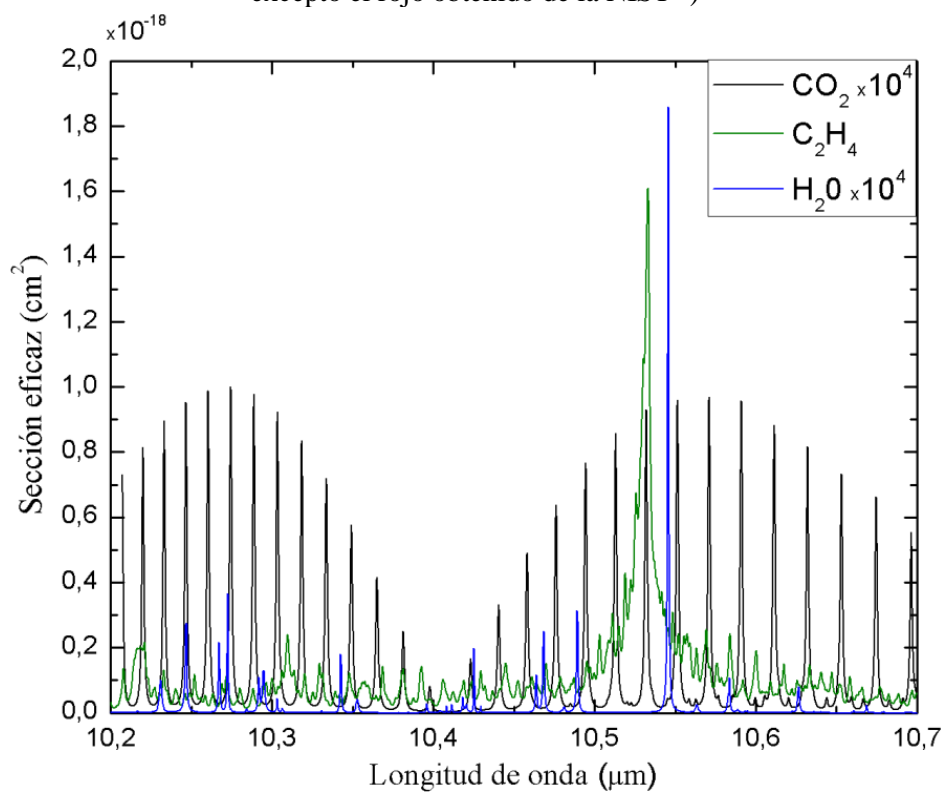


Figura 4.8. Espectro de absorción en 10 μm .

Según el criterio nombrado se eligieron las líneas 10P(14), 9P(20) y 10R(20) donde C_2H_4 , C_2H_5OH y H_2O tienen sus máximos de absorción respectivamente. Como el CO_2 absorbe en forma pareja en todas las líneas láser, se eligió la línea 10P(16), debido a la ausencia de máximos de absorción de las demás sustancias. En la Tabla 4.7 se muestran los valores de sección eficaz para todas las sustancias de interés en las líneas láser elegidas. Se resaltan las líneas que identifican cada sustancia.

TABLA 4.7: Secciones eficaces de absorción.

Línea láser	σC_2H_4 [$10^{-20}cm^2$]	σC_2H_5OH [$10^{-20}cm^2$]	σH_2O [$10^{-20}cm^2$]	σCO_2 [$10^{-20}cm^2$]
10P(14)	128	0,366	$3,9 e^{-4}$	$9,17 e^{-3}$
9P(20)	1,7	35,5	$2 e^{-4}$	$1,38 e^{-2}$
10R(20)	5,3	0,637	$3,41 e^{-3}$	$9,46 e^{-3}$
10P(16)	18,6	0,318	$3,82 e^{-4}$	$9,49 e^{-3}$

4.5.2 Mediciones

Para tomar las muestras, se almacenaron los tomates en el recipiente de vidrio de la Figura 4.9 durante tiempos, cercanos a 1 hora. Luego, a través de una de las salidas disponibles en la tapa, la muestra se trasladó a la celda de medición previamente evacuada. Se aplicó el sistema FA para comparar la evolución de dos grupos de tomates extraídos del mismo lote, unos verdes y otros rojos, a lo largo de una semana, midiendo diversos gases acumulados en un recipiente por un tiempo corto al principio del experimento y una semana después.



Figura 4.9. Fotografía del recipiente utilizado para tomar muestras de gases emanados por tomates.

4.5.2.1 Tomates verdes

Se midieron las trazas emanadas de cuatro tomates *cherry* verdes de alrededor de 20 g cada uno (Figura 4.10). Para esto, se colocó el lote de tomates por 2 horas en el frasco. Luego se trasladó la muestra gaseosa a la celda de medición y se realizó la medición FA (medida 1).



Figura 4.10. Tomates *cherry* verdes en frasco.

Se aplicó el sistema de ecuaciones (3.8) basado en el modelo de tasa poblacional como se explicó anteriormente. Se obtuvieron los resultados de las concentraciones de las cuatro sustancias presentes en la muestra. El experimento efectuado era aeróbico, ya que los tomates se colocaron en el frasco en aire a presión atmosférica.

Una semana después, con el mismo lote de tomates, que ya se encontró visiblemente en un estado de mayor maduración, se repitió el experimento, tomando la muestra luego de 30 minutos de almacenamiento (medida 2). Los resultados de las dos mediciones se muestran en la Tabla 4.8.

TABLA 4.8: Mediciones tomates verdes.

Medida	C ₂ H ₄ [ppmV]	C ₂ H ₅ OH [ppmV]	H ₂ O [ppmV]	CO ₂ [ppmV]
1	1,58	0,34	7500	4630
2	0,86	7,23	30960	2050

Para poder comparar los resultados obtenidos con otras mediciones propias y de otros autores, es necesario normalizar las concentraciones por unidad de peso y tiempo de almacenamiento. Estos resultados se presentan en la Tabla 4.10 como medida 1 y 2. Allí se puede ver que al avanzar el proceso de maduración de los tomates, se duplicó la producción de etileno en una semana. También se observa un enorme crecimiento de la producción de etanol, debido a que el proceso de fermentación empezaba a tomar cada vez más importancia.

4.5.2.2 Tomates maduros

En esta sección se muestran los resultados obtenidos midiendo un lote de tomates (Figura 4.11) en un estado de maduración significativamente más avanzado que el de la sección anterior, como se puede observar por su color.



Figura 4.11. Lote de tomates maduros.

Con estos tomates se efectuaron las mismas mediciones que con los de la sección 4.5.2.1. Como se hizo con el lote de tomates anterior, una semana después se volvieron a medir las trazas emanadas por el lote de tomates. Los resultados de estas dos mediciones se muestran en la Tabla 4.9.

TABLA 4.9: Mediciones tomates maduros.

Medida	C ₂ H ₄ [ppmV]	C ₂ H ₅ OH [ppmV]	H ₂ O [ppmV]	CO ₂ [ppmV]
3	4,06	3,37	13080	3700
4	2,76	9,67	19070	3660

En la Tabla 4.10 se muestran los resultados normalizados de ambas mediciones efectuadas sobre este lote de tomates maduros (medidas 3 y 4).

4.5.2.3 Resultados normalizados de las mediciones

TABLA 4.10: Mediciones normalizadas.

	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4
Tasa de producción de C ₂ H ₄ (μL/Kg.h)	3,26	7,1	11,2	7,6
Tasa de producción de C ₂ H ₅ OH (μL/Kg.h)	0,7	59,7	9,2	26,6
Tasa de producción de H ₂ O (mL/Kg.h)	1,9	124,8	5,6	7,7
Tasa de producción de CO ₂ (mL/Kg.h)	9,6	16,9	10,2	10,1

Medida 1: tomates verdes (80 gr).

Medida 2: tomates verdes (80 gr), una semana después de la medida 1.

Medida 3: tomates maduros (80 gr).

Medida 4: tomates maduros (80 gr), una semana después de la medida 3.

Para los tomates verdes (comparando medidas 1 y 2) se puede ver que al avanzar el proceso de maduración de los tomates, se duplicó la producción de C_2H_4 en una semana. También se observa un enorme crecimiento de la producción de C_2H_5OH , debido a que el proceso de fermentación empezaba a tomar cada vez más importancia.

Comparando las mediciones 3 y 4 se puede notar que disminuye la concentración de C_2H_4 debido a que el proceso de maduración está en su final, y por otro lado va aumentando la concentración de C_2H_5OH ya que la fermentación empieza a tomar más importancia, como en los casos 1 y 2.

Debe observarse que la respiración (emanación de CO_2) del lote de tomates maduros es similar a la de los tomates verdes. La explicación radica en que los tomates maduros fueron guardados en una heladera entre una medición y otra, lo que provocó una disminución en su ritmo de respiración. Por la misma razón se detectó menos H_2O , ya que al estar más frío el tomate, el H_2O condensó con mayor facilidad.

Las concentraciones de CO_2 medidas resultaron mucho mayores que la medición de fondo correspondiente al frasco limpio en contacto con el aire ambiente, lo que permite afirmar que el CO_2 medido es producto de la respiración de los tomates. Los resultados obtenidos han sido ampliamente satisfactorios ya que se verificó la relación entre la concentración de C_2H_4 y el estado de maduración. Se observaron variaciones en la respiración provocadas por cambios de temperatura. Las concentraciones de H_2O medidas son coherentes, ya que al almacenar las muestras en el frasco, en casi todos los casos se observaba visiblemente la saturación del vapor de H_2O . Los valores obtenidos de presión de H_2O se corresponden con los deducidos de la curva de saturación del vapor de H_2O a $20\text{ }^\circ\text{C}$, lo cual se condice con las condiciones en las que se efectuaron las mediciones. Sin embargo, no se puede afirmar que sea producto de los tomates, ya que en todos los casos se obtuvo un valor similar al del fondo derivado del frasco sin tomates. En el caso del C_2H_5OH se encontraron variaciones más significativas. En ambos lotes se observó un gran incremento en la producción cuando los tomates se encontraban en su punto cúlmine de maduración, dando comienzo al proceso de fermentación.

4.6 LOCALIZACIÓN DE PÉRDIDAS EN CABLES “OF” MEDIANTE LA DETECCIÓN DE TRAZADORES POR EL SISTEMA FA RESONANTE

Los sistemas de transmisión de electricidad utilizan una combinación de líneas eléctricas aéreas y cables subterráneos OF (*oil filled*)¹². Los cables subterráneos consisten de un conductor de cobre hueco, rodeado por un aislamiento eléctrico de papel impregnado en aceite. El fluido aislante circula por el centro del conductor y difunde a través del mismo a la aislación de papel. Una vaina de plomo actúa como contención del aceite. En la Figura 4.12 se puede observar en detalle la composición del cable subterráneo. Un deterioro de esta cubierta de plomo puede producir una pérdida de fluido aislante.

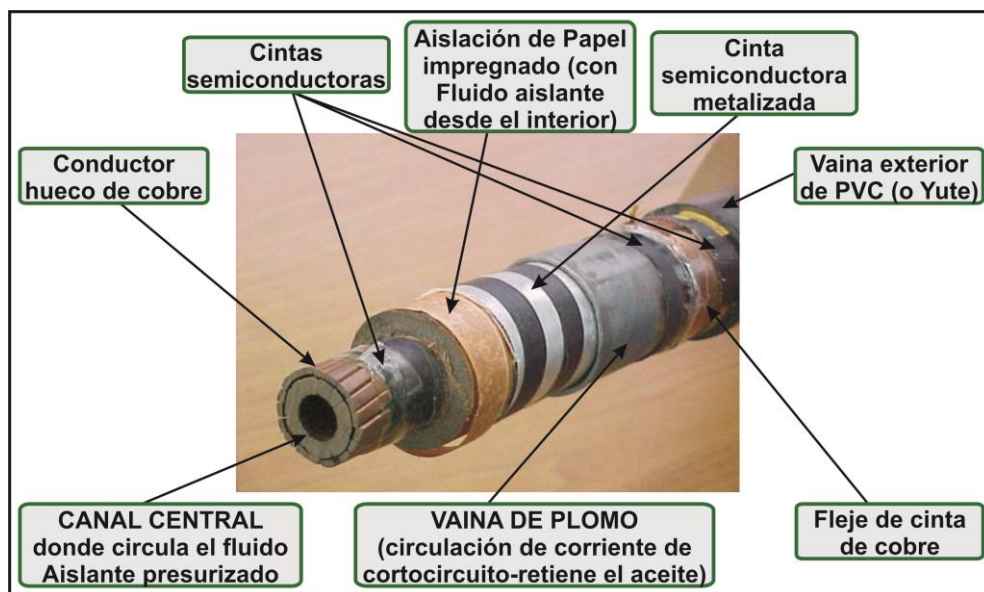


Figura 4.12. Cable subterráneo OF.

Es de suma importancia la detección y localización de pérdidas, debido a que este cable de potencia es utilizado en ciudades y es necesaria la perforación del suelo para su reparación. Uno de los métodos utilizado hasta el momento consiste en el uso de trazadores químicos PFT (*perfluorocarbon tracer*). El método consiste en la inyección de estas sustancias químicas volátiles en el fluido aislante y posterior detección en las cercanías de una perforación de la cubierta del cable^{13,14}. Valores típicos en la proximidad de una zona de pérdida están alrededor de 1 a 100 x 10⁻¹⁵ partes. Un método ensayado consiste en utilizar un detector de captura electrónica con una trampa adsorbente, que concentra la sustancia. Se estudió la posibilidad de aplicar la técnica FA a la detección de PFT acumulados en estos adsorbentes y se estudió su límite de detección.

4.6.1 Espectros de absorción de los PFT

Se realizó el estudio de la detección de trazas de dos PFT, hexafluoro bis (trifluorometil) ciclobutano (C_6F_{12}) y (trifluorometil) undecafluorociclohexano (C_7F_{14}). Se realizaron diferentes mediciones para caracterizar el sistema, con mezclas preparadas de los PFT en aire cromatográfico. Los perfluorocarbonos utilizados fueron C_6F_{12} (Aldrich, 95%) y C_7F_{14} (Assay, $\geq 99\%$). Para determinar las líneas láser más adecuadas para la medición se registraron los espectros infrarrojos de una muestra de 1 Torr de cada PFT con un espectrómetro FTIR Perkin Elmer System 2000. Luego se relevaron los espectros FA de los PFTs en aire cromatográfico para comparar con los espectros de mediana resolución ($\sim 1\text{ cm}^{-1}$) obtenidos con el espectrómetro FTIR.

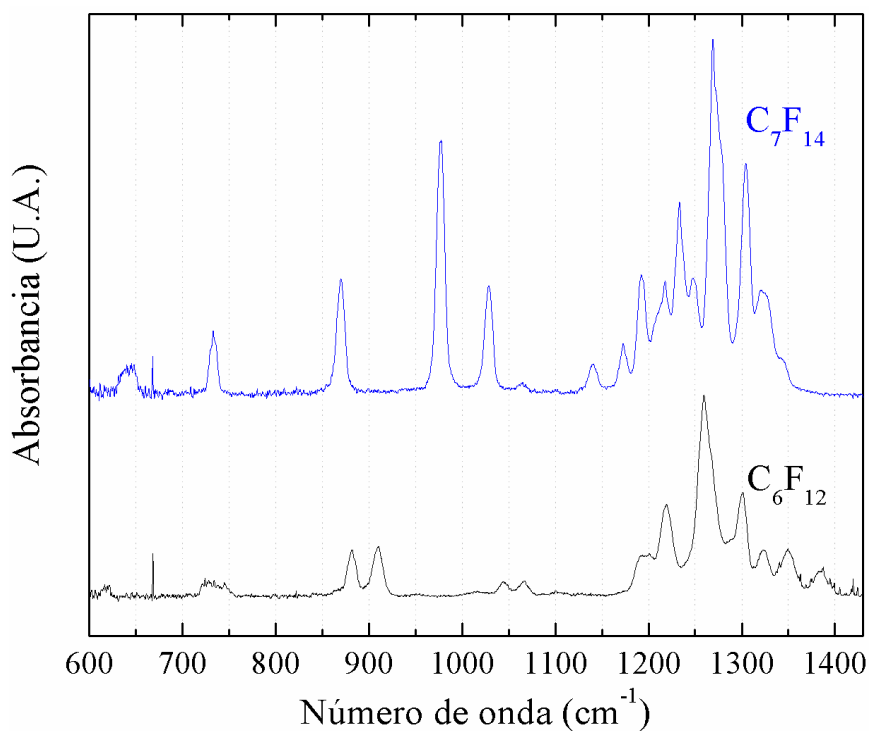


Figura 4.13. Espectros FTIR con resolución de 1 cm^{-1} .

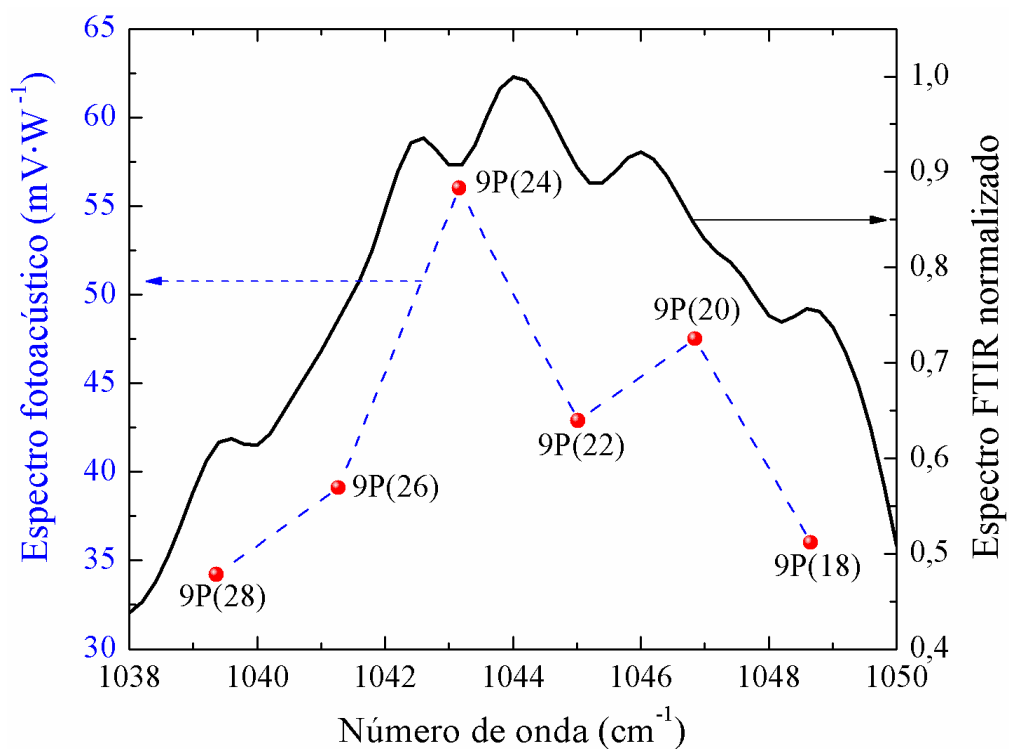


Figura 4.14. Espectros FA (guiones) y FTIR (línea llena) del C_6F_{12} (0,48 Torr en aire limpio a presión atmosférica).

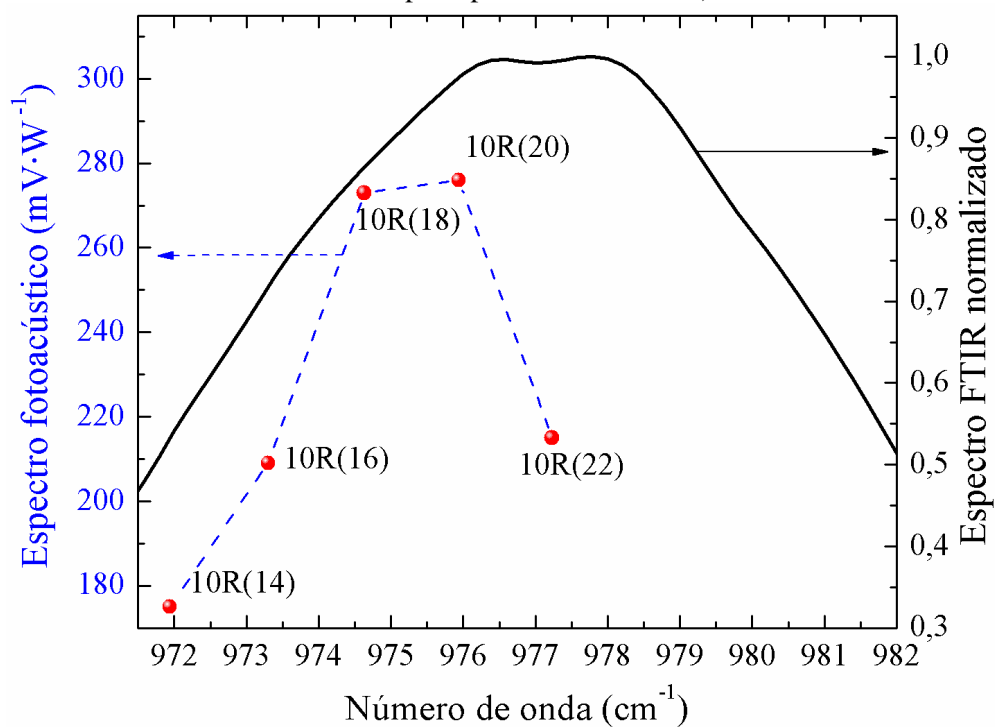


Figura 4.15. Espectros FA (guiones) y FTIR (línea llena) del C_7F_{14} (0,21 Torr en aire limpio a presión atmosférica).

4.6.2 Calibración del C₆F₁₂ y C₇F₁₄

Según los resultados obtenidos en los espectros de las Figuras 4.14 y 4.15, se eligieron las líneas láser más convenientes. El C₆F₁₂ fue calibrado en la línea 9P(24) donde presenta un máximo de absorción en el rango de emisión del láser de CO₂. El C₇F₁₄ fue calibrado en la línea 10R(18), si bien el máximo es en la línea 10R(20), ya que en ésta última aparece el máximo de absorción del H₂O (en muestras reales puede aparecer como una interferencia). En las Figuras 4.16 y 4.17 se muestran las calibraciones para ambas sustancias.

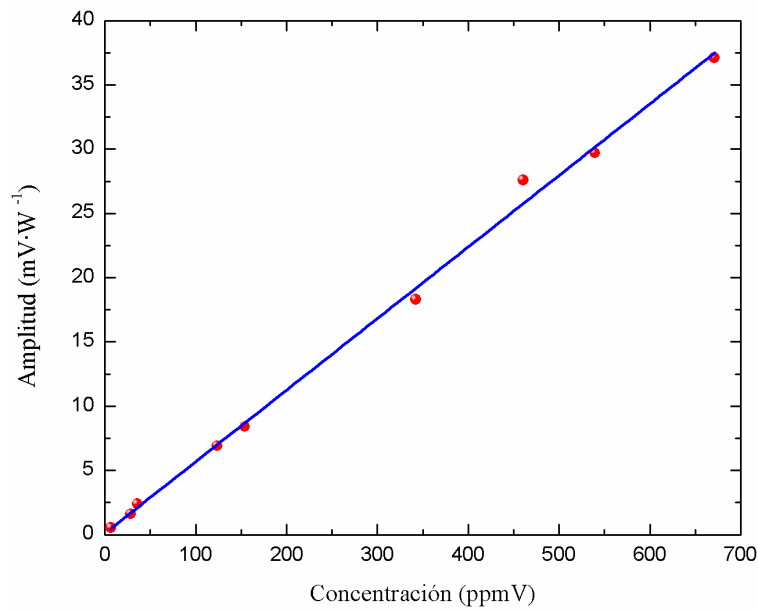


Figura 4.16. Calibración de C₆F₁₂. Aproximación por regresión lineal.

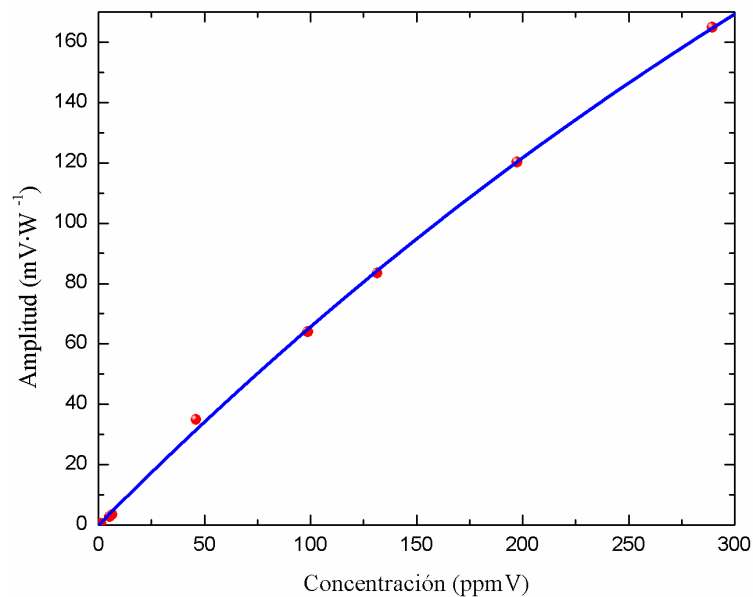


Figura 4.17. Calibración de C₆F₁₂. Aproximación por función exponencial.

La Figura 4.16 muestra una función de aproximación lineal que llega hasta 700 ppmV para el C₆F₁₂ en la línea láser 9P(24) con un factor de correlación de 0,995.

Por el contrario, la Figura 4.17 muestra claramente las desviaciones de la linealidad para el C₇F₁₄ en la línea 10R(18), debido al valor elevado de la sección eficaz de absorción que ocasiona que la aproximación a primer orden de la ley de Beer Lambert no sea válida. De hecho, la amplitud de la señal FA (A) como una función de la concentración (C) para la celda cilíndrica con *buffers*, se puede escribir como:

$$A(C) \propto I_0 \exp(-C \sigma L/4) [1 - \exp(-C \sigma L/2)] \quad (4.2)$$

donde I_0 es la potencia del láser incidente, σ la sección transversal de absorción, L la longitud total de la celda (14 cm). El primer paréntesis es la atenuación de la potencia del láser en el filtro de cuarto de longitud de onda, el segundo paréntesis representa la energía absorbida en el resonador. Aproximando los resultados experimentales de la Figura 4.19 con esta función deducimos que la sección eficaz de absorción del C₇F₁₄ es: $\sigma = 4,6 * 10^{-18} \text{cm}^2$. Un valor similar se registra en la referencia de J.H. Heiser et. al.¹⁶. Los límites de detección fueron tomados como tres veces la desviación estándar de fondo (aire limpio): 0,11 ppmV en 9P (22) para C₆F₁₂ y 0.003 en ppmV en 10R (18) para C₇F₁₄.

4.6.3 Mediciones de C₇F₁₄ en el aire ambiente

En situaciones reales, los PFT se recogerán, al mismo tiempo con otros componentes de la atmósfera, tales como H₂O y CO₂, que también absorben la radiación en las líneas del láser de CO₂ mencionadas. Con el fin de verificar el límite de detección en presencia de estas interferencias, se estudió la respuesta del sistema con muestras de C₇F₁₄ en aire ambiente. Las concentraciones de las tres sustancias son el resultado de la resolución del sistema lineal de ecuaciones ya explicado anteriormente. Varias muestras fueron preparadas en el laboratorio, añadiendo aire ambiente del predio del instituto a diferentes cantidades de vapor de C₇F₁₄. La señal FA se midió en las líneas 10R (20), 10R (18) y 10P (14), elegidas para una mejor sensibilidad cruzada entre H₂O, C₇F₁₄ y CO₂, para su posterior análisis de múltiples componentes de acuerdo con la ecuación. (3.8). La amplitud y la fase del fondo (aire puro) se midieron y debieron tenerse en cuenta para los cálculos. Los resultados se presentan en la Tabla 4.11, donde los valores medidos con un manómetro son los valores nominales (segunda columna) y la anteúltima

columna contiene los resultados de las concentraciones de C_7F_{14} calculadas a partir de la ecuación (3.8).

TABLA 4.11: Mediciones de muestras preparadas de C_7F_{14} en aire ambiente.

Medida N°	C_7F_{14} nominal ^a	H_2O ^b	CO_2 ^c	C_7F_{14} medida ^d	C_7F_{14} relativo ^e
	(ppbV)	(ppmV)	(ppmV)	(ppbV)	(%)
	Concentraciones				ϵ
1	59	*	359	48	-18.64
2	38	*	316	22	-42.11
3	13	1554	469	12	-7.69
4	35	1925	335	29	-17.14
5	15	1307	375	18	20.00
6	17	434	313	16	-5.88

^a Mezclas preparadas en el laboratorio, las presiones parciales medidas por manómetros (MKS).

^b Agua del aire ambiente obtenido por análisis multicomponente basado en la Ec. (3.8).

^c CO_2 del aire ambiente obtenido por análisis multicomponente basado en la Ec. (3.8).

^d Valores de C_7F_{14} obtenido por análisis multicomponente basado en la Ec. (3.8).

^e $e = 100(d - a)a^{-1}$

* El sistema de ecuaciones no presenta solución para la concentración de H_2O .

El C_7F_{14} resultó más adecuado para la detección de PFT mediante la técnica FA basada en un láser de CO_2 . Esto se debe a que la sección eficaz de absorción, es mucho mayor para el C_7F_{14} en la banda 10R(20) que para el C_6F_{12} en la banda 9P(24). El límite de detección del C_7F_{14} es 3 ppbV en aire limpio. El sistema de FA también detecta concentraciones de este vapor en decenas de partes por billón en presencia de CO_2 y H_2O y parece adecuado para la detección de fugas en cables subterráneos de alta tensión.

En este capítulo se demostró el amplio espectro de aplicación de la técnica FA, relacionado con procesos biológicos, contaminación ambiental, controles de calidad y calentamiento global. Su potencialidad permite aún ser aplicada en otros campos no estudiados en esta tesis.

En el siguiente capítulo se presentan dos métodos de procesamiento de señal: Redes Neuronales y la Transformada Ondita. Se estudiará la posibilidad de ser aplicados a la técnica FA.

REFERENCIAS

1. J. Borthagaray, R. Prini, M. Igarzábal de Nistal, E. San Román y M. Tudino, *Diagnóstico Ambiental del Área Metropolitana de Buenos Aires*, Ed. FADU, UBA, Buenos Aires, 2001.
2. N. Zajarevich, V. Slezak, A. Peuriot, M. González y G. Santiago: “Control de emisiones vehiculares con un sistema fotoacústico en base a láser de CO₂”, *Las Fronteras de la Física y Química Ambiental en Ibero América*. Eds. M. A. Blesa, M. Dos Santos Afonso y R. M. Torres Sánchez, 659-664 (2008).
3. M. Muertz, B. Frech y W. Urban: “High-resolution cavity leak-out absorption spectroscopy in the 10- μ m region”, *Appl. Phys. B* **68**, 243-249 (1999).
4. <http://cfa-www.harvard.edu/HITRAN/hitradata04/> (2015)
5. S. Bernegger y M.W. Sigrist: “CO-Laser photoacoustic spectroscopy of gases and vapours for trace gas analysis”, *Infrared Phys.* **30**, 375-429 (1990).
6. S. V. Overton y J. J. Manura: “Identification of volatile organic compounds in a new automobile”, *Scientific Instrument Services* **36**, (1999).
7. K. A. Rubinson y J. F. Rubinson, *Contemporary Instrumental Analysis*, Ed. Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, 2000.
8. <https://www.osha.gov/law-regs.html/> (2015)
9. V. Slezak, A. Peuriot, N. Zajarevich, M. González y G. Santiago: “Characterization of a precise phase-reading CO₂ laser-based photoacoustic spectrometer”, *Journal of Physics: Conference Series (JPCS)*, (2010).
10. M. Moeckli, *In-Situ Atmospheric Trace Gas Monitoring by CO₂ Laser Photoacoustic Spectroscopy*, Doctoral Thesis, Zurich, Abril, 1997.
11. <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (2015)
12. S.J. Johnson, D.A. Barry, N. Christofi y D. Patel: “Potential for Anaerobic Biodegradation of Linear Alkylbenzene Cable Oils: Literature Review and Preliminary Investigation”, *Land Contamination & Reclamation* **9** (3), 279-291 (2001).
13. R. N. Dietz y E. A. Cote: “Air infiltration measurements in a home using a convenient perfluorocarbon tracer technique”, *Environment International* **8**, 419-433 (1982).
14. R. Ghafurian, R. N. Dietz, T. Rodenbaugh, J. Domínguez y N. Tai: “Leak Location in Fluid Filled Cables Using the PFT Method”, *IEEE Transactions on Power Delivery* **14**, 18-22 (1999).
15. N. Zajarevich, V. Slezak, A. Peuriot, G. Villa, A. Látero y R. Crivicich: “Photoacoustic Detection of Perfluorocarbon Tracers in Air for Application to

Leak Detection in Oil-Filled Cables”, *International Journal of Thermophysics*, **34**, N° 8, 1444-1450 (2013).

16. J.H. Heiser y A.J. Sedlacek: “Using Lidar to measure perfluorocarbon tracers for the verification and monitoring of cap and cover systems”, *Water, Air Soil Pollut* **170**, 345-357 (2006).

Estudio de diferentes métodos de procesamiento de señal

5.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se estudiará e implementará la aplicación de redes neuronales al procesamiento de señales de un sistema FA, para la determinación de las concentraciones gaseosas en muestras de múltiples componentes.

En primer lugar se hace una breve introducción a redes neuronales. En nuestra aplicación las salidas de la red son las concentraciones de las sustancias cuyos valores son continuos; se utilizó una red multicapa y el algoritmo de entrenamiento *Backpropagation* o de propagación inversa. Para estudiar la potencialidad de las redes neuronales en la técnica FA, se aplicó el método a un sistema basado en un láser de CO₂ continuo. Se utilizaron como patrones mezclas preparadas de CO₂ y etileno (C₂H₄). La ventaja del método consiste en el hecho de que se podría prescindir de plantear modelos de intercambio de energía entre las moléculas de la muestra, como describí por ejemplo en el capítulo 3, que permitan deducir la dependencia de la señal FA de las concentraciones. Las soluciones en muchos casos son lineales pero en algunos podrían no ser lineales¹, lo cual complica la resolución y convierte al método poco práctico para las determinaciones. La desventaja de este procesamiento es que cada red que se entrena es específica para un tipo de muestra (en el caso presentado CO₂ y C₂H₄) y el entrenamiento requiere muchas mediciones sobre muestras conocidas.

Finalmente se estudia la posibilidad de analizar la fase de la señal FA también en sistemas pulsados, para lo cual se recurre a la transformada ondita. El sistema utilizado está basado en una fuente láser pulsada de Nd:YAG de 532 nm . La geometría de la celda es esférica y la posición del micrófono variable desde la pared hasta el centro de la cavidad.

5.2 REDES NEURONALES

Una Red Neuronal Artificial (RNA) es una estructura compuesta de un número de unidades interconectadas (neuronas artificiales). Cada unidad posee una característica de entrada/salida e implementa una computación local o función. La salida de cualquier unidad está determinada por su característica de entrada/salida, su interconexión con otras unidades, y (posiblemente) de sus entradas externas. La red desarrolla usualmente una funcionalidad general a través de una o más formas de entrenamiento.

El funcionamiento de una neurona artificial consiste en aplicar un conjunto de entradas, cada una representando la salida de otra neurona, o una entrada del medio externo, realizar una suma ponderada con estos valores y “filtrar” este valor con una función como se puede observar en la figura 5.1.

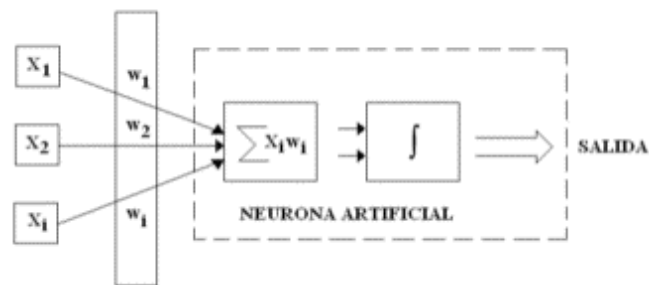


Figura 5.1. Neurona Artificial

Cada neurona artificial recibe un vector X de entrada que corresponde a todas aquellas señales que llegan a la sinapsis. Cada una de estas señales se multiplica por un peso que tiene asociado $W_1, W_2, W_3...W_n$. Al conjunto de pesos se le denomina vector W . Cada peso representa la “intensidad” o fuerza de conexión de una sinapsis en una neurona biológica. Los resultados de estas multiplicaciones se suman (ecuación 5.1). Esta sumatoria simula vagamente al cuerpo de una neurona biológica.

$$neta_i = \sum_{i=1}^n W_i X_i = \vec{X}\vec{Y} \quad (5.1)$$

Una vez que se ha calculado la activación del nodo, el valor de salida equivale a

$$x_i = f_i(neta_i) \quad (5.2)$$

donde f representa la función de activación para esa unidad, que corresponde a la función escogida para transformar la entrada $neta_i$ en el valor de salida x_i , y que depende de las características específicas de cada red.

Dentro de una red neuronal, los elementos de procesamiento se encuentran agrupados por capas, una capa es una colección de neuronas; de acuerdo a la ubicación de la capa en la RNA, esta recibe diferentes nombres:

- Capa de entrada: Recibe las señales de la entrada de la red, el vector de entrada no es considerado como una capa pues allí no se lleva a cabo ningún proceso.
- Capas ocultas: Estas capas son aquellas que no tienen contacto con el medio exterior, sus elementos pueden tener diferentes conexiones y son éstas las que determinan las diferentes topologías de una red.
- Capa de salida: Recibe la información de la capa oculta y transmite la respuesta al medio externo.

En la figura 5.2 se observa una red de una sola capa con un número S de neuronas, cada una de las R entradas es conectada a cada una de las neuronas, la matriz de pesos tiene S filas.

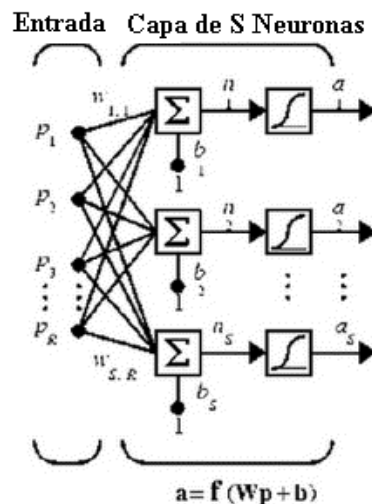


Figura 5.2. Capa de S neuronas

La capa incluye la matriz de pesos W , los sumadores, el vector de ganancias b , la función de transferencia y el vector de salida a .

Ahora, si se considera una red con varias capas, o red multicapa, cada capa tendrá su propia matriz de peso W , su propio vector de ganancias b , un vector de entradas netas n , y un vector de salida a . En la figura 5.3 se muestra una red de tres capas.

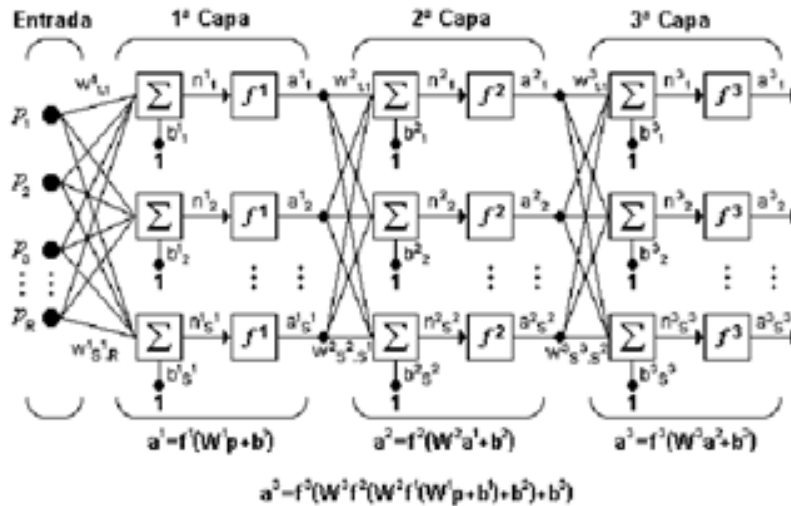


Figura 5.3. Red de tres capas

Para esta red se tienen R entradas, S^1 neuronas en la primera capa, S^2 neuronas en la segunda capa, las cuales pueden ser diferentes; las salidas de las capas 1 y 2 son las entradas a las capas 2 y 3 respectivamente, así la capa 2 puede ser vista como una red de una capa con $R=S^1$ entradas, $S_I=S^2$ neuronas y una matriz de pesos W^2 de dimensiones $S^1 \times S^2$.

5.2.1 Red de propagación inversa

Las redes de una sola capa tienen la desventaja que sólo pueden resolver problemas linealmente separables, fue esto lo que llevó al surgimiento de las redes multicapa para sobrepasar esta dificultad en las redes hasta entonces conocidas.

El primer algoritmo de entrenamiento para redes multicapa fue desarrollado por Paul Werbos en 1974, éste se desarrolló en un contexto general, para cualquier tipo de redes, siendo las redes neuronales una aplicación especial, razón por la cual el algoritmo no fue aceptado dentro de la comunidad de desarrolladores de redes neuronales. Fue sólo a mediados de los años 80 cuando el algoritmo *Backpropagation* o algoritmo de propagación inversa fue redescubierto.

Uno de los grandes avances logrados con la *Backpropagation* es que esta red aprovecha la naturaleza paralela de las redes neuronales para reducir el tiempo requerido por un procesador secuencial para determinar la correspondencia entre unos patrones dados. Además el tiempo de desarrollo de cualquier sistema que se esté tratando de analizar se puede reducir como consecuencia de que la red puede aprender el algoritmo correcto sin que alguien tenga que deducir por anticipado el algoritmo en cuestión.

Lo que se necesita es un nuevo sistema de procesamiento que sea capaz de examinar todos los patrones en paralelo. Idealmente ese sistema no tendría que ser programado explícitamente, lo que haría es adaptarse a sí mismo para aprender la relación entre un conjunto de patrones dado como ejemplo y ser capaz de aplicar la misma relación a nuevos patrones de entrada.

La *Backpropagation* es un tipo de red de aprendizaje supervisado, que emplea un ciclo propagación, adaptación de dos fases. Una vez que se ha aplicado un patrón a la entrada de la red como estímulo, éste se propaga desde la primera capa a través de las capas superiores de la red, hasta generar una salida. La señal de salida se compara con la salida deseada y se calcula una señal de error para cada una de las salidas. Las salidas de error se propagan hacia atrás, partiendo de la capa de salida, hacia todas las neuronas de la capa oculta que contribuyen directamente a la salida. Sin embargo las neuronas de la capa oculta sólo reciben una fracción de la señal total del error, basándose aproximadamente en la contribución relativa que haya aportado cada neurona a la salida original. Este proceso se repite, capa por capa, hasta que todas las neuronas de la red hayan recibido una señal de error que describa su contribución relativa al error total. Basándose en la señal de error percibida, se actualizan los pesos de conexión de cada neurona, para hacer que la red converja hacia un estado que permita clasificar correctamente todos los patrones de entrenamiento. La importancia de este proceso consiste en que, a medida que se entrena la red, las neuronas de las capas intermedias se organizan a sí mismas de tal modo que las distintas neuronas aprenden a reconocer distintas características del espacio total de entrada. Durante el proceso de entrenamiento, la red *Backpropagation* tiende a desarrollar relaciones internas entre neuronas con el fin de organizar los datos de entrenamiento en clases.

5.2.2 Regla de aprendizaje

El algoritmo *Backpropagation* para redes multicapa es una generalización del algoritmo LMS, ambos algoritmos realizan su labor de actualización de pesos y ganancias con base en el error cuadrático medio. La red *Backpropagation* trabaja bajo aprendizaje supervisado y por tanto necesita un conjunto de entrenamiento que le describa cada salida y su valor de salida esperado. El algoritmo debe ajustar los parámetros de la red para minimizar el error cuadrático medio.

El entrenamiento de una red neuronal multicapa se realiza mediante un proceso de aprendizaje, para realizar este proceso se debe inicialmente tener definida la topología de la red esto es: número de neuronas en la capa de entrada el cual depende del número de componentes del vector de entrada, cantidad de capas ocultas y número de neuronas de cada una de ellas, número de neuronas en la capa de salida el cual depende del número de componentes del vector de salida o patrones objetivo y funciones de transferencia requeridas en cada capa, con base en la topología escogida se asignan valores iniciales a cada uno de los parámetros que conforma la red.

Es importante recalcar que no existe una técnica para determinar el número de capas ocultas, ni el número de neuronas que debe contener cada una de ellas para un problema específico, esta elección es determinada por la experiencia del diseñador, el cual debe cumplir con las limitaciones de tipo computacional.

Cada patrón de entrenamiento se propaga a través de la red y sus parámetros para producir una respuesta en la capa de salida, la cual se compara con los patrones objetivo o salidas deseadas para calcular el error de aprendizaje, este error marca el camino más adecuado para la actualización de los pesos y ganancias que al final del entrenamiento producirán una respuesta satisfactoria a todos los patrones de entrenamiento, esto se logra minimizando el error cuadrático medio en cada iteración del proceso de aprendizaje.^{2,3}

5.2.3 Aplicación de redes neuronales a la técnica FA

El método clásico para la determinación de las concentraciones de las sustancias en una mezcla multicomponentes, es la resolución de un sistema de ecuaciones lineales como ya se ha explicado, el cual tiene ciertas limitaciones. En primer lugar, dicha resolución implica la utilización de una matriz, donde es fundamental el acondicionamiento de la misma. Esto es necesario para que el sistema de ecuaciones se pueda resolver con buena aproximación, dentro de ciertos rangos. Cuando predomina la señal proveniente de una sustancia sobre la otra se pierde precisión en la determinación de la concentración de la sustancia que aporta menos a la señal FA, llegando a veces a no encontrar solución el sistema. Otra de las limitaciones es que para determinar la matriz, se requiere el conocimiento de las constantes de calibración obtenidas para cada sustancia en forma individual, o de una sola tomando los coeficientes de absorción de bibliografía o tablas. Por otro

lado el sistema de ecuaciones de la forma 3.8 parte de un modelo teórico de tasa poblacional, en el cual se hacen ciertas aproximaciones para llegar a un sistema de ecuaciones lineales. Todo esto introduce errores en la determinación de las concentraciones que se suman a los propios de la medición.

Por todo lo dicho se estudió y aplicó el método de redes neuronales para una determinación rápida y precisa de las concentraciones de las sustancias absorbentes presentes en la muestra, sin proponer un modelo de generación de señal FA y además, independiente de las limitaciones del método de resolución del sistema de ecuaciones lineales. Para probar la factibilidad del método elegido se decidió aplicarlo a un caso particular de un compuesto orgánico volátil, como C_2H_4 , y CO_2 en aire cromatográfico a presión atmosférica. Estas dos sustancias conocidas aparecen en una gran diversidad de aplicaciones, particularmente en relación con la maduración de frutas y crecimiento de vegetales ya que el C_2H_4 es una hormona de crecimiento. Se realizaron una gran cantidad de mezclas preparadas en la línea de vacío, registrando amplitud y fase, para dos líneas láseres elegidas convenientemente de manera de aprovechar la *huella digital* que caracteriza el espectro de absorción en el infrarrojo de cada molécula. Con estos datos por un lado, y las concentraciones conocidas por otro, se entrenó una red neuronal. Luego se realizó la verificación de la eficiencia del método con otras mezclas preparadas artificialmente, que no forman parte de los patrones de entrenamiento de la red. Las características del sistema FA modulado basado en un láser continuo de CO_2 , el cual utiliza una placa de sonido ya fueron descriptas en el capítulo 3.

5.2.3.1 Experimento y procesamiento

Se prepararon distintas mezclas de C_2H_4 y CO_2 en aire cromatográfico a presión atmosférica en diferentes proporciones en una línea de vacío, eligiendo cantidades tales que produzcan una señal FA más alta que el fondo de aire puro.

Se realizaron diez mediciones FA, de amplitud y fase por cada mezcla, las cuales se utilizaron para entrenar una red neuronal (figura 5.4). Ésta se armó con 4 entradas, amplitud y fase en las líneas 10P(14) y 10P(16) y 2 salidas: las concentraciones de CO_2 y C_2H_4 . Luego de varias pruebas se utilizó una red multicapa *feedforward* de tres capas de 10 neuronas cada una, debido a que un aumento de las mismas no produce una mejora en los resultados obtenidos. Por otro lado este aumento produce un incremento del tiempo de cómputo relacionado con

la velocidad del microprocesador (llegando a ser extremadamente elevado, si se colocan una gran cantidad de neuronas sin criterio alguno).

El algoritmo de entrenamiento de la red es Levenberg-Marquardt *backpropagation*. En la tabla 5.1 se muestran las mediciones utilizadas para entrenar la red neuronal. Las fases presentadas en esta tabla son relativas, para el entrenamiento no hubo necesidad de obtener el valor absoluto de fase respecto de la emisión láser. Los valores de amplitud y fase de la tabla son el promedio de 10 mediciones por cada mezcla.

TABLA 5.1: Mediciones FA para mezclas de CO₂ y C₂H₄ en aire cromatográfico a 1 atm. ($A = 0,46$ mV/W y $\theta = 24^\circ$ del fondo).

Nº de Mezcla	Entradas				Salidas	
	An_{10P14} [mV/W]	θ_{10P14} [°]	An_{10P16} [mV/W]	θ_{10P16} [°]	CO ₂ [%]	C ₂ H ₄ [ppm]
1	47,1	70	6,73	61	1,32	23,3
2	25,5	70	3,19	54	1,34	12,8
3	11,3	65	1,13	-64	1,62	6,32
4	5,14	63	1,60	-81	1,25	3,16
5	1,19	29	2,74	-95	1,51	1,58
6	0,97	-63	2,70	-98	1,32	0,79
7	75,4	73	12,9	64	1,99	36,4
8	14,1	65	2,18	-58	2,37	8,61
9	6,47	50	2,70	-101	2,18	3,95
10	3,10	-106	2,62	-108	1,88	0,79
11	13,5	65	2,21	-65	2,11	7,89
12	8,81	67	2,36	-69	1,95	5,53
13	42,8	66	4,73	27	2,63	21,2
14	39,4	72	3,08	5	2,68	16,1
15	22,0	68	2,46	-33	2,63	11,8
16	14,3	67	2,51	-59	2,43	7,89
17	6,96	61	3,32	-78	2,43	4,82
18	1,97	16	5,25	-84	2,43	2,37
19	62,9	72	7,48	61	1,71	28,1
20	56,4	67	6,44	56	1,71	25,7
21	30,8	66	3,73	43	1,71	15,5
22	8,17	62	1,94	-86	1,68	4,74

5.2.3.2 Resultados con las primeras 22 mediciones

Se entrenaron redes neuronales con las 22 mezclas de la tabla 5.1 quitando una, utilizando 21 juegos de valores como patrones. Es decir se entrenaron 22 redes distintas. Luego, en cada caso se probó la capacidad de la red para determinar las concentraciones para las amplitudes y fases dejadas afuera de los patrones de

entrenamiento. Para cada mezcla se utilizaron 210 valores (10 mediciones por mezcla las cuales no fueron promediadas) para entrenar las redes. Por otro lado se aplicó el método clásico de resolución del sistema de ecuaciones lineales (3.8). En la tabla 5.2 se muestran los resultados obtenidos con redes neuronales y con la resolución de ecuaciones lineales.

TABLA 5.2: Resultados aplicando el sistema de ecuaciones y redes neuronales.

N° de mezc.	Valores Esperados		Sistema de Ecuaciones		Red Neuronal		Error del Sist. de Ecuaciones		Error de la Red	
	CO ₂ [%]	C ₂ H ₄ [ppm]	CO ₂ [%]	C ₂ H ₄ [ppm]	CO ₂ [%]	C ₂ H ₄ [ppm]	CO ₂ [%]	C ₂ H ₄ [%]	CO ₂ [%]	C ₂ H ₄ [%]
1	1,32	23,3	0,34	18,4	1,74	25,3	-74,5	-21,1	32,1	8,80
2	1,34	12,8	0,52	10,1	1,37	12,0	-61,3	-20,7	1,75	-5,93
3	1,62	6,32	1,48	5,43	1,68	7,01	-8,79	-14,0	3,84	11,0
4	1,25	3,16	1,30	2,89	1,41	3,70	4,03	-8,33	12,7	17,3
5	1,51	1,58	1,65	1,55	1,63	1,82	8,86	-1,91	7,88	15,6
6	1,32	0,79	1,53	0,85	1,62	1,38	16,3	7,06	23,4	75,3
7	1,99	36,4	-0,79	28,2	2,19	26,9	-140	-22,4	10,4	-26,0
8	2,37	8,61	1,92	6,86	2,31	8,04	-19,0	-20,3	-2,37	-6,61
9	2,18	3,95	2,14	4,02	2,63	3,89	-1,84	1,74	20,4	-1,48
10	1,88	0,79	1,36	-0,26	1,24	1,40	-27,8	-132	-34,2	77,7
11	2,11	7,89	2,01	6,71	2,22	7,43	-4,52	-15,0	5,48	-5,91
12	1,95	5,53	1,73	4,66	2,08	6,03	-11,3	-15,7	6,93	9,09
13	2,63	21,2	1,52	17,8	2,56	17,1	-42,2	-16,4	-2,60	-19,3
14	2,68	16,1	2,45	17,0	2,52	14,0	-8,91	5,54	-6,19	-13,3
15	2,63	11,8	2,06	10,1	2,67	11,7	-21,7	-15,0	1,45	-1,40
16	2,43	7,89	2,04	7,04	2,34	8,61	-16,4	-10,8	-3,68	9,07
17	2,43	4,82	2,12	4,25	2,12	4,51	-12,7	-11,7	-13,0	-6,33
18	2,43	2,37	2,65	2,48	2,59	2,44	8,98	4,65	6,27	3,15
19	1,71	28,1	1,21	25,0	1,71	26,5	-29,1	-10,9	-0,09	-5,53
20	1,71	25,7	1,31	22,9	1,89	24,8	-23,2	-10,8	10,3	-3,32
21	1,71	15,5	0,75	12,5	1,77	15,3	-56,2	-19,4	3,30	-1,30
22	1,68	4,74	1,76	4,44	1,66	4,31	4,32	-6,31	-1,32	-9,10

Como puede observarse con ambos métodos no se obtienen buenos resultados en casos extremos en los cuales hay muy alta concentración de C₂H₄, donde el CO₂ influye muy poco en la señal acústica, o muy baja concentración de C₂H₄, donde la señal debida a éste es comparable con el fondo obtenido para aire cromatográfico ($A = 0,46 \text{ mV/W}$, $\theta = 24^\circ$). En verde están marcadas las mezclas en las cuales se obtuvo mayor error en la determinación de las concentraciones de las sustancias: se puede observar que en el 90 % de los casos las redes neuronales presentaron mejores resultados. Como puede observarse la red neuronal falla en la determinación de C₂H₄ en los dos casos en que la concentración del mismo es muy

baja (caso 6 y 10), mientras que en el caso 1, donde la influencia del C₂H₄ es mucho mayor que la del CO₂ para ambas líneas láser, tanto la red como el sistema pierde precisión en la determinación del CO₂, presentando igualmente la red una notable mejora.

5.2.3.3 Prueba de robustez

Para probar la robustez de la red neuronal para determinar concentraciones de CO₂ y C₂H₄ a lo largo del tiempo, habiendo utilizado el sistema durante todas las mediciones descriptas y siendo el sistema puesto a punto varias veces (alineación del láser, limpieza de la celda, etc), se entrenó con las primeras 22 mediciones y se simularon en dicha red otras 22 mediciones, realizadas tres meses después de la primera serie. En la tabla 5.3 se muestran los resultados obtenidos.

TABLA 5.3: Resultados para la segunda serie.

Nº de mezcla	Valores Esperados		Calculados con Red Neuronal		Error	
	CO ₂ [%]	C ₂ H ₄ [ppm]	CO ₂ [%]	C ₂ H ₄ [ppm]	CO ₂ [%]	C ₂ H ₄ [%]
23	1,28	0,60	1,42	0,48	11,0	-20,2
24	1,78	1,03	1,31	0,97	-26,3	-5,48
25	1,51	32,8	1,64	30,6	8,63	-6,67
26	1,51	25,8	1,47	26,2	-2,65	1,70
27	1,51	19,9	1,37	21,5	-9,38	7,84
28	1,51	13,3	1,63	14,4	7,68	8,29
29	1,46	6,32	2,09	6,71	43,1	6,13
30	1,51	3,16	1,57	5,16	4,13	63,2
31	1,38	0,79	1,37	0,45	-0,46	-43,4
32	1,91	33,2	1,76	33,0	-8,10	-0,58
33	1,91	26,9	1,43	26,1	-25,2	-2,83
34	1,91	20,1	1,25	22,5	-34,7	11,9
35	1,91	15,5	1,65	20,4	-13,8	31,3
36	2,00	7,97	2,44	8,99	22,1	12,8
37	1,87	4,03	1,80	2,72	-3,59	-32,4
38	1,87	3,95	2,54	3,85	35,7	-2,63
39	1,87	1,97	2,35	2,29	25,5	16,2
40	1,87	0,79	1,32	0,86	-29,5	9,08
41	2,30	30,4	1,57	29,5	-31,7	-3,11
42	2,32	24,2	1,86	26,5	-19,7	9,49
43	2,32	18,1	2,04	17,0	-11,9	-6,15
44	2,32	11,2	3,08	26,0	32,8	132

La precisión tanto de la tabla 5.2 y 5.3 podría mejorarse utilizando un sistema FA más estable y de esta manera entrenando la red con mayor cantidad de patrones.

Luego, utilizando el mismo criterio del apartado 5.2.3.2, tomando los 44 valores se entrenaron redes neuronales dejando un valor afuera. Es decir por cada entrenamiento se utilizaron 43 patrones. No se notaron mejoras respecto de la red de 21 valores, lo cual puede deberse a los cambios sufridos por el sistema FA a lo largo del tiempo y a un número aún insuficiente de patrones. Como perspectiva se propone hacer mejoras del sistema FA, de manera de lograr mayor estabilidad en el tiempo, así como pruebas de distintas estructuras y algoritmos de redes neuronales.

5.3 PROCESAMIENTO MEDIANTE ONDITAS

Existen un gran número de herramientas que se han ido desarrollando con el paso del tiempo para el análisis de señales, entre las que se destaca sin lugar a dudas la Transformada de Fourier, la cual permite entregar una representación del contenido de frecuencias que posee una determinada señal. Sin embargo, en los últimos años, se han desarrollado nuevas herramientas, que permiten un análisis desde otra perspectiva, surgidas principalmente ante la necesidad de poder analizar señales que no se comportan en forma estacionaria, o que presentan cambios bruscos en intervalos muy pequeños. Entre estas nuevas herramientas se encuentra la teoría de Onditas (*Wavelets*), la cual permite el análisis simultáneo en el dominio del tiempo y la frecuencia.

5.3.1 Análisis de Fourier

Esta transformación permite descomponer una señal en sus componentes sinusoidales de diferentes frecuencias, es decir es una técnica matemática para transformar el punto de vista de una señal desde la base de tiempo a la base de la frecuencia.

En muchos casos, el análisis mediante Transformada de Fourier resulta extremadamente útil, razón por la cual sería natural preguntarse por qué podría ser necesario el uso de otra herramienta para el análisis de señales; pues bien, al pasar una señal al dominio de la frecuencia se pierde información referente al tiempo; más precisamente, cuando se observa una señal producto de la Transformación de Fourier, resulta imposible determinar cuándo ocurre un determinado evento o cuándo está presente una determinada frecuencia. Si las propiedades de la señal que se está analizando no cambian demasiado en el tiempo, es decir, si se está trabajando con una *señal estacionaria*, esta desventaja no resulta muy relevante (como en el caso de señales periódicas, por ejemplo).

5.3.2 Análisis de Fourier por intervalos

En un esfuerzo por corregir la deficiencia presentada en el punto previo, Denis Gabor adaptó la Transformada de Fourier para poder analizar una pequeña sección de la señal en un determinado tiempo (mediante una especie de ventana). Esta adaptación es la que se conoce como STFT (*Short Time Fourier Transform*), la cual lleva una señal del plano del tiempo al plano bidimensional de tiempo y frecuencia.

Es importante mencionar que la STFT representa una especie de compromiso entre el dominio del tiempo y el de la frecuencia de una señal, ya que provee algo de información acerca de cuándo y a qué frecuencia de una señal ocurre un determinado evento.

5.3.3 Transformada Ondita

El análisis Ondita representa el paso lógico siguiente a la STFT: una técnica mediante ventanas con regiones de tamaño variable. El análisis Ondita permite el uso de intervalos grandes de tiempo en aquellos segmentos en los que se requiere mayor precisión en baja frecuencia, y regiones más pequeñas donde se requiere información en alta frecuencia.

Una forma sencilla de comprender el modo de operación de esta transformada es pensar que la señal en base de tiempo es pasada por varios filtros pasabajos y pasaaltos⁴, los cuales permiten separar las porciones de la señal de alta frecuencia de aquellas de baja frecuencia. Este procedimiento se repite cada vez sobre algunas porciones de la señal correspondientes a aquellas frecuencias que han sido removidas de la señal original.

Una Ondita es una señal (o forma de onda) de duración limitada cuyo valor medio es cero. Comparando las Onditas con las funciones sinusoidales (que son la base del análisis de Fourier), se puede resaltar que la principal diferencia radica en que las señales sinusoidales no tienen duración limitada, dado que se extienden desde $-\infty$ a $+\infty$. Además, mientras las señales sinusoidales son suaves y predecibles, las Onditas tienden a ser irregulares y asimétricas. El análisis de señales mediante Transformada Ondita descompone la señal en versiones trasladadas (en tiempo) y escaladas de la Ondita original, más conocida como ondita madre.

5.3.4 Transformada Ondita discreta

Para aplicar la transformada Ondita a una serie de datos numéricos, se hace necesario implementar una transformada discreta. La idea fue desarrollada por Mallat en 1988⁵, quien diseñó un algoritmo basado en un banco de filtros que permite obtener una transformada Ondita en forma instantánea a partir de los datos de interés. En la mayoría de las señales son las componentes de baja frecuencia las que le otorgan a la señal la mayor parte de su información, o bien, le dan una especie de identidad a la señal. Mientras que las componentes de alta frecuencia se encargan de incorporar características más particulares. Es por ello que se subdividen las componentes de una señal en dos categorías:

- Aproximaciones (baja frecuencia)
- Detalles (alta frecuencia)

Luego surge la idea de separar estas dos componentes a través de filtros pasa bajos y pasa altos. Naturalmente, los filtros son diseñados de tal manera que sean complementarios, es decir, la suma de A (aproximaciones) y D (detalles) debe ser S (señal que se desea analizar). Sin embargo, para muchas señales de mayor complejidad, no basta con dos bandas de frecuencias (alta y baja), sino que más bien debe hacerse una descomposición de más niveles para poder separar las características y poder analizarlas independientemente. Surge la idea entonces de filtros multiniveles. Para realizar la motivación expuesta, basta con iterar el proceso de filtrado, es decir, aplicar el mismo procedimiento a las señales de salida de la primera etapa, y así sucesivamente hasta el nivel de precisión que se desee. Con las componentes obtenidas de la descomposición mediante la transformada ondita se puede reconstruir la señal original. Este proceso se denomina Transformada Inversa de Ondita (discreta).⁶

5.3.5 Aplicación de las Onditas a la técnica fotoacústica pulsada

Se aplicó a un caso particular utilizando una fuente de luz pulsada consistente en un láser de Nd:YAG con generación de segunda armónica (Continuum, mod. Surelite I, 100 mJ @ 532 nm, 7 ns, 10 Hz) (figura 5.4). La geometría de la celda es esférica y la posición del micrófono variable desde la pared hasta el centro de la cavidad (figura 5.5). Se estudió este sistema FA, que tiene la particularidad de presentar Q alto (≈ 150), para analizar muestras de trazas de dióxido de nitrógeno (NO_2), gas resultante del proceso de combustión. Por practicidad mecánica, se suele colocar el micrófono rasante a la pared; sin embargo, en experimentos anteriores en

nuestro laboratorio se comprobó, utilizando esta celda, que la amplitud de la señal FA, analizada por espectroscopía de Fourier, en el centro es casi 3 veces superior respecto a la obtenida en la zona aledaña a las paredes.⁷

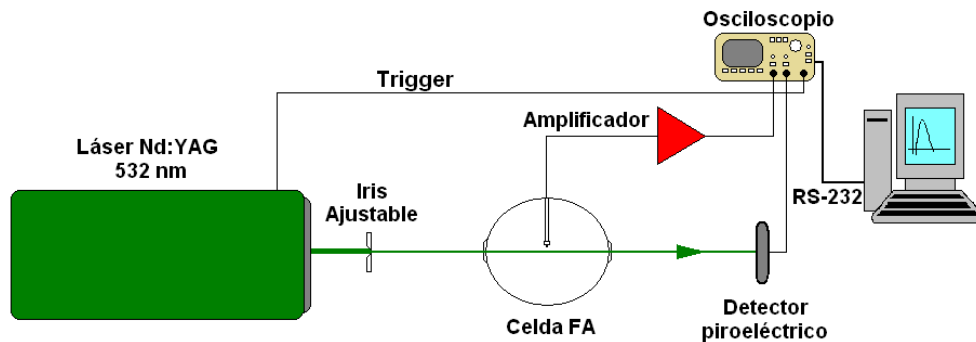


Figura 5.4. Esquema FA pulsado con celda esférica



Figura 5.5. Celda esférica de Pyrex, $R = 50$ mm, $f_0 = 4920$ HZ

En los sistemas modulados ya estudiados las señales son periódicas y no presentan eventos particulares en el tiempo, por lo tanto la transformada ondita no es de utilidad para el estudio de este tipo de señales. En cambio los sistemas pulsados se caracterizan por tener señales con transitorios (eventos no repetitivos) y su análisis clásico es la transformada de Fourier. De esta manera solo se analizan las componentes de frecuencias resonantes cuyas amplitudes están relacionadas con la concentración del gas a medir. Como ya es conocido con la transformada de Fourier se pierde la información temporal.

Para analizar el límite de detección del sistema, como ya se ha descrito en esta tesis, se realizan mediciones en muestras de aire puro, que en condiciones ideales deberían ser ruido blanco. Sin embargo, como ya hemos dicho anteriormente, aparte de ruido ambiental, suelen ser resultantes del calentamiento de las ventanas, de dispersión en ventanas o de impurezas gaseosas, todas ellas resonantes según la geometría del recinto. El tiempo entre la excitación y la llegada de la onda acústica

al micrófono podría dar información sobre el origen de esta señal de fondo con lo cual sería posible mejorar el sistema eliminando o disminuyendo señales interferentes sin necesidad de filtrado previo. El procesamiento por ondas permitiría determinar este parámetro.

En la figura 5.6 se muestra el espectro de Fourier, y en la 5.7 se muestran las señales temporales obtenidas para este sistema FA, con el micrófono cercano al centro (azul) y cercano a la pared (verde), para aire cromatográfico a 1 Atm (fondo). En ambas situaciones el haz láser atraviesa la celda por el centro o sea que la ecuación 1.8 vale lo mismo (integral de solapamiento), pero la presión en el micrófono es distinta (ecuación 1.11), por lo tanto la señal en las dos posiciones es diferente en amplitud, frecuencia y fase. Efectivamente, la Fig. 5.8 muestra la diferencia espectral entre ambos casos para amplitud normalizada: pueden observarse aparición de un patrón de frecuencias mucho más rico en el caso del micrófono cerca de la pared en la región entre 2000 y 6000 Hz. Eso se debe a que en el centro los primeros modos azimutales tienen un nodo mientras que el modo radial fundamental en alrededor de 4900 Hz es máximo.

Espectros de señales FA en diferentes posiciones del micrófono

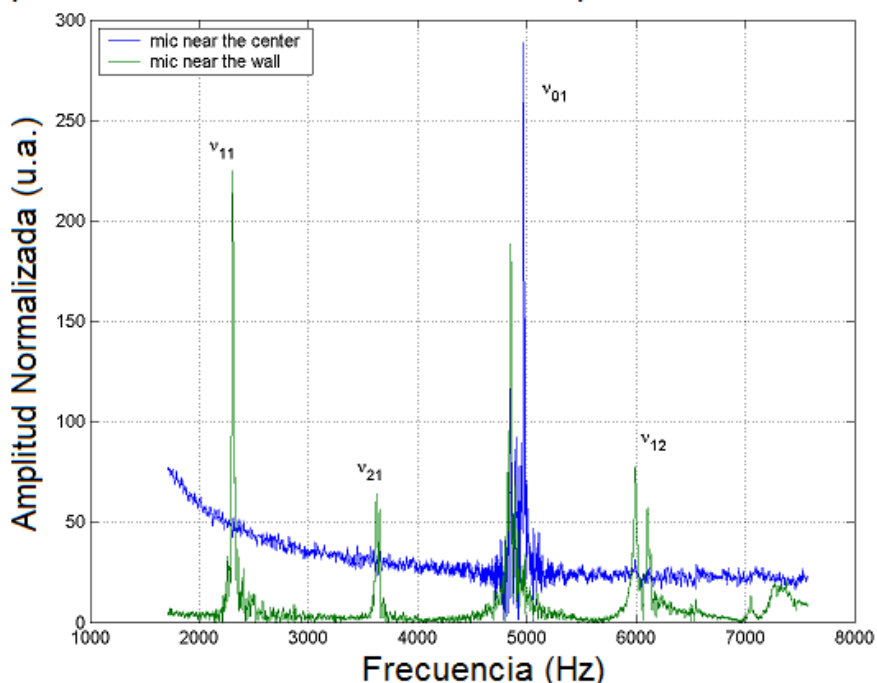


Figura 5.6. Espectro de Fourier obtenido de la medición de aire cromatográfico a 1 Atm

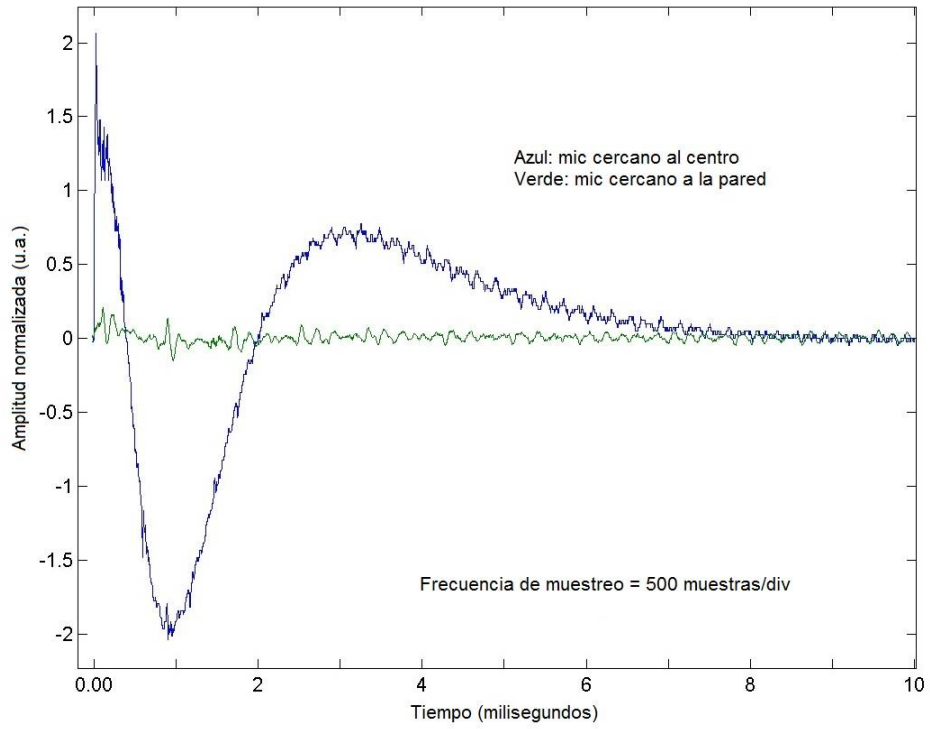


Figura 5.7. Señales temporales obtenidas de la medición de aire cromatográfico a 1 Atm.

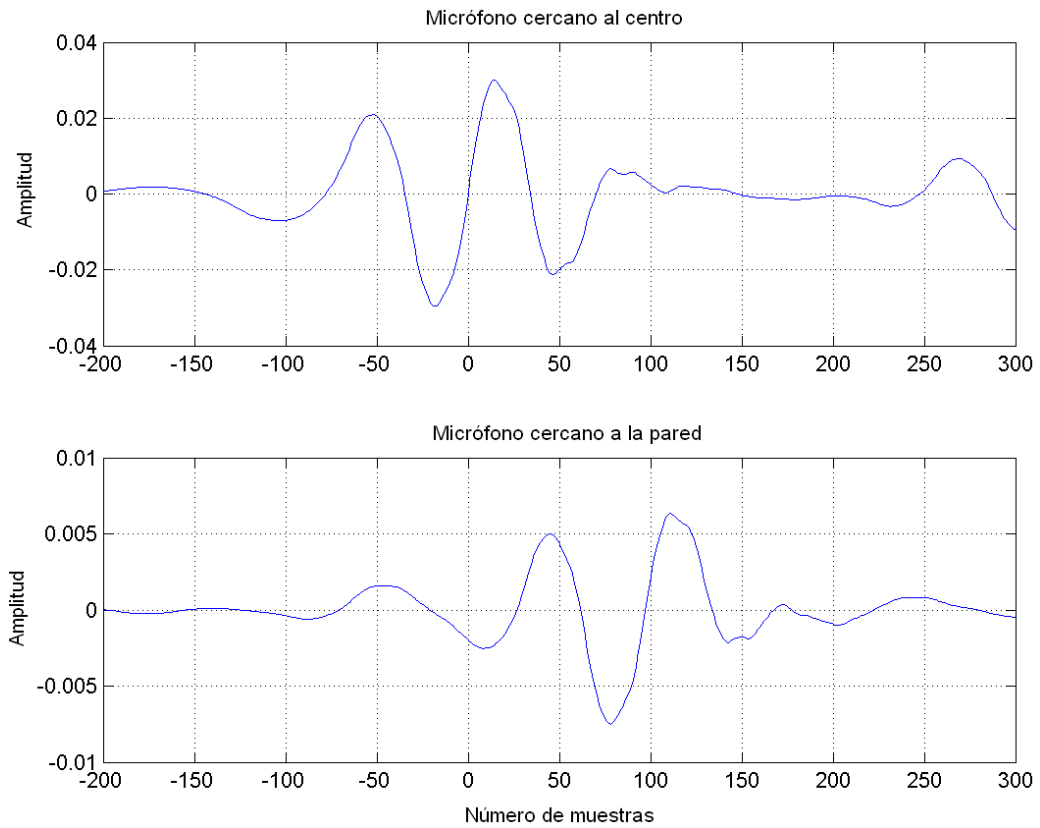


Figura 5.8. Nivel 6 de detalle de Daubechies 5

Se procesó la señal de fondo con una Ondita Daubechies 5, 6 niveles de detalle (necesarios para estudiar la región de interés en nuestro experimento), centrado en frecuencia de muestreo 500 kHz y un número total de muestras de 50000. En la figura 5.8 se muestran las señales correspondientes a la descomposición del nivel de detalle 6 para el caso del micrófono cercano al centro y a la pared de la celda. La representación de onditas para micrófono cerca del centro está centrada en $t=0$, comienzo del pulso láser. Se puede observar un claro retardo de la representación de nivel 6 para la posición del micrófono cerca de la pared. El retardo entre las señales de los micrófonos en ambas posiciones fue calculado por correlación cruzada de las dos onditas de nivel 6 para obtener mayor precisión, resultando 97 muestras ($\sim 190 \mu\text{s}$). Considerando que el radio de la celda es 0,05 m, el tiempo de 190 μs representa aproximadamente el lapso que pasa entre el calentamiento instantáneo de la zona cercana a la ventana y la llegada de la onda acústica al micrófono en la pared cuando la velocidad del sonido está calculada a temperatura ambiente en aire (340 m/s), que es $(0,05 \cdot \sqrt{2}) \text{ m} / 340 \text{ ms}^{-1} = 204 \mu\text{s}$. Se puede concluir que en el centro la señal simultánea con la excitación puede deberse a la cercanía del micrófono a la radiación láser pulsada que puede provocar una onda de choque que es captada por el transductor. Por otro lado la señal generada en la posición cerca de la pared de la celda proviene claramente de la zona de la ventana, lo que indica calentamiento de la misma. Esta información puede ser útil para mejorar el sistema ya que el límite de detección se ve afectado por esta señal proveniente de las ventanas.

Este análisis de señal FA por onditas puede no solo ser útil para analizar la proveniencia de señales de fondo, que se pretenden minimizar, sino que podría aplicarse a la optimización de las mediciones FA detectando retardos de señales FA debidos a la interacción de la molécula excitada con su entorno. Podemos citar casos conocidos donde se ha observado este efecto a través de otro tipo de mediciones, como dióxido de carbono-nitrógeno en un sistema excitado por láser de CO_2 , ya analizado ampliamente en el Capítulo 3, o metano con oxígeno del aire, excitado en forma resonante por radiación de un OPO en 3,3 μm , estudiado también en nuestro laboratorio.

REFERENCIAS

1. N. Barreiro, A. Vallespi, G. Santiago, V. Slezak y A. Peuriot: "Influence of oxygen on the resonant photoacoustic signal from methane excited at the v_3 mode", *Appl. Phys. B* **104**, 983-987 (2011).
2. B. M. del Brío, A. S. Molina, *Redes Neuronales y Sistemas Borrosos*, Ed. Alfaomega, México & Ra-Ma, Madrid, España, 2007.
3. S. Haykin, *Neural Networks*, Ed. Macmillan College Publishing Company, New York, 1994.
4. R. Polikar. *The Wavelet Tutorial*. Durham Computation Center, Iowa State University, USA, 1995.
<http://engineering.rowan.edu/~polikar/WAVELETS/WTtutorial.html>
5. S. Mallat: "A theory for multiresolution signal decomposition: the wavelet representation", *IEEE Pattern Anal. And Machine Intell* **11**, 674-693 (1989).
6. Ali N. Akansu y Richard A. Haddad, *Multiresolution Signal Decomposition: Transforms, Subbands and Wavelets*, Ed. New Jersey Institute of Technology Newark, NJ, Second Edition, 2001.
7. A. L. Peuriot, G. D. Santiago, V. B. Slezak y M. G. González: "Estudio de un resonador esférico aplicado a espectroscopía fotoacústica", *Anales AFA* **19**, 59-62 (2008).

Conclusiones

Se ha demostrado la gran potencialidad de la técnica fotoacústica para medición de trazas gaseosas, aplicándola a diversas situaciones relacionadas principalmente con procesos biológicos y contaminación ambiental. También se aplicó a un caso particular, como la detección de trazadores, para la determinación de pérdidas en cables subterráneos OF (*oilfilled*), propuesta que surgió a raíz de un convenio con la UTN, Facultad Regional Pacheco (2010-2011). De esta manera con la experiencia adquirida, queda abierto un gran campo de aplicaciones que no se han desarrollado en esta tesis, como en medicina, sistemas de seguridad e industria.

Por otro lado se han desarrollado dos métodos novedosos para la determinación de la fase de la señal FA, la cual, basada en detección sincrónica referida al chopper que modulaba la radiación, era imprecisa debido a inestabilidades del láser de CO₂ utilizado. Demostramos que una correcta determinación de la misma es fundamental cuando en la muestra hay presencia de CO₂, el cual en ausencia de otras sustancias está casi en contrafase respecto de la excitación láser. El primer método utilizaba una celda de referencia y el segundo una simple placa de sonido la cual reemplaza al costoso amplificador *lock-in*, que utiliza el sistema resonante clásico. Los buenos resultados obtenidos se desprenden de tres publicaciones internacionales adjuntas en el anexo y numerosas nacionales.

Se han desarrollado mejoras en la electrónica del sistema fotoacústico en su automatización y procesamiento de la señal.

En el capítulo 5 se aplican dos métodos de procesamiento de señal a la técnica FA: Redes Neuronales para un sistema modulado y la Transformada Ondita para un sistema pulsado. Estas aplicaciones son novedosas en el campo de dicha técnica.

Para probar la factibilidad de utilizar redes neuronales se eligió una mezcla de gases bien conocida por nosotros para comparar la bondad del método. Con este objetivo se entrenó una red utilizando como patrones mezclas de C₂H₄ y CO₂ en

aire cromatográfico preparadas en el laboratorio. Los resultados perdían precisión en los casos extremos cuando la señal acústica que aportaba una sustancia era preponderante sobre la otra. De todas formas se notó una mejora respecto de los resultados obtenidos con el método clásico que consiste en la resolución de un sistema de ecuaciones lineales basado en un modelo de intercambio de energía y producción de calor. Se puede concluir que los resultados pueden ser mejorados aumentando la cantidad de patrones, mejorando la estabilidad del láser y agilizando el proceso de medición. Para ello como perspectiva a futuro se está desarrollando un sistema modulado basado en un láser de CO₂ con un tubo sellado. El mismo es de menor longitud y no necesita de una bomba mecánica como el utilizado a lo largo de la tesis. Es decir que se buscará un sistema más compacto y estable, desarrollando también un sistema de procesamiento de señal dedicado.

Finalmente se aplicó onditas a un sistema FA pulsado, cuya celda tenía la particularidad de ser esférica y la posibilidad de deslizar el micrófono desde la pared al centro de la misma. Se observó un retardo de la señal obtenida con el micrófono ubicado cercano al centro respecto de la pared de la celda. Se concluyó que el análisis de señal FA por onditas puede no solo ser útil para analizar la proveniencia de señales de fondo, que se pretenden minimizar, sino que podría aplicarse a la optimización de las mediciones detectando retardos de señales FA debidos a la interacción de la molécula excitada con su entorno.

Por todo lo desarrollado en esta tesis la técnica FA para determinación de trazas gaseosas abre grandes perspectivas a un gran campo de aplicación aún no explorado, mejorando los aspectos constructivos del sistema FA basado en un láser, los métodos de adquisición y procesamiento de señal.