



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL



**CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA APLICADA Y
TECNOLOGIA AVANZADA**

**MEDICIÓN DE LOS PARÁMETROS FOTOTÉRMICOS DE ACEITES
VEGETALES CON LA TÉCNICA DE LA LENTE TÉRMICA**

TESIS

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias

Especialidad en Tecnología Avanzada

Presenta

Ing. Rigoberto Carbajal Valdez

Director

Dr. José Luis Jiménez Pérez

México D.F., Octubre del 2005



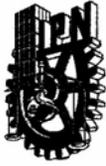
INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
COORDINACION GENERAL DE POSTRADO E INVESTIGACION

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México D.F. el día 13 del mes junio del año 2005, el (la) que suscribe Ing. Rigoberto Carbajal Valdez alumno (a) del Programa de Maestría en Tec. Avanz. con número de registro A030901, adscrito a CICATA Legaria, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Jose Luis Jiménez Pérez y cede los derechos del trabajo intitulado Medición de los parámetros Fototérmicos de Aceites Vegetales con la Técnica de la Lente Térmica. al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección rigocarbjal@yahoo.com.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Rigoberto Carbajal Valdez



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
COORDINACION GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACION

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 11:00 horas del día 27 del mes de junio del 2005 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-IPN para examinar la tesis de grado titulada: **"Medición de los parámetros fototérmicos de aceites vegetales con la técnica de lente térmica."**

Presentada por el alumno:

CARBAJAL
Apellido paterno

VALDEZ
materno

RIGOBERTO
nombre(s)

Con registro:

A0	3	0	9	0	1
----	---	---	---	---	---

aspirante al grado de: **MAESTRO EN TECNOLOGIA AVANZADA**

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

Director de tesis

Jiménez Pérez José Luis

DR. JOSE LUIS JIMENEZ PEREZ

[Signature]

DR. ALFREDO CRUZ OREA

[Signature]

DR. JOSE LUIS HERRERA PEREZ

[Signature]

DR. JOSE FRANCISCO SANCHEZ RAMIREZ

[Signature]

DR. SERGIO RAMAS VELASQUEZ

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

[Signature]
CENTRO DE INVESTIGACION
EN CIENCIA APLICADA Y
TECNOLOGIA AVANZADA
DR. JOSE ANTONIO IRAN DIAZ GONZALEZ

Agradecimientos

En primer lugar y de una manera muy especial agradezco al Dr. José Luis Jiménez Pérez, Profesor e investigador del CICATA-IPN, por su apoyo y paciencia en la dirección y realización de este proyecto de tesis.

Al Dr. Alfredo Cruz Orea, Profesor e investigador del CINVESTA-IPN por el apoyo brindado en la realización de los experimentos en el laboratorio, y las observaciones hechas, las cuales fueron de gran valor en la realización de esta tesis.

Al Dr. Sergio Tomas, Profesor e investigador del CINVESTA-IPN por sus observaciones hechas, las cuales fueron de gran valor en la realización de esta tesis.

Al Dr. Eduardo San Martín, Profesor e investigador del CICATA-IPN, por su apoyo en la destilación de las muestras de aguacate.

Al Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis, Profesor e investigador del CICATA-IPN, por su apoyo en las becas, siempre oportuno.

Al Dr. José Luis Herrera, Profesor e investigador del CICATA-IPN, por su amistad y apoyo en la realización de esta tesis.

Al Dr. Francisco Sánchez, Profesor e investigador del CICATA-IPN, por su amistad y apoyo en la realización de esta tesis.

Al Dr. José Antonio Días Góngora, Director del CICATA-IPN, Director del CICATA-Legaria.

Al Ana Leticia Cardona del CICATA-IPN, que siempre estuvo dispuesta y atenta incondicionalmente en cada una de las necesidades para la realización de esta tesis.

Al Rubén del CICATA-IPN, por su apoyo en la realización de esta tesis.

Agradezco a los profesores del CICATA-IPN, Dr. José Antonio Calderón Arenas quien me han mostrado siempre una buena disposición para los asuntos administrativos.

Agradezco a Esther del CINVESTAV-IPN por su apoyo en la y mediciones experimentales para realizar esta tesis.

Agradezco a, al M en C. Pedro Lomelí Mejía del Centro Nacional de Rehabilitación (CNR) y al Dr. Narciso del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), por su apoyo en la discusión y mediciones experimentales para realizar esta tesis.

Dedicatoria

A Dios que siempre esta presente en todo, pero en este caso se mostró de una manera poderosa, al permitirme terminar la maestría que es uno de mis sueños mas grandes, después de muchas caídas estuve a punto de desistir, pero no lo hice, por que mi fe estaba puesta en Dios, a él le doy el honor y la gloria por permitirme terminar esta meta.

De una manera muy especial agradezco a mis padres Humberto Carbajal de Labra y Consuelo Valdez Hernández, que me dieron la vida y que en situaciones económicas difíciles en mi vida siempre me apoyaron y me tuvieron paciencia.

A mis amigos, de la iglesia, del CICATA y del CINVESTAV.

Pensamiento

De mis últimos años

Pero la ciencia solamente puede ser creada por los que están imbuidos hasta lo mas hondo de la inspiración hacia la verdad y la comprensión. Sin embargo esta fuente de sentimiento brota de la esfera de la religión. También a esta pertenece la fe en la posibilidad de que las reglas validas para el mundo de la existencia son racionales, esto es comprensible para la razón. No puedo concebir un autentico hombre de ciencia sin esta profunda fe. La situación puede ser expresada por una imagen:

LA CIENCIA SIN LA RELIGIÓN ES COJA, LA RELIGIÓN SIN LA CIENCIA ES CIEGA.

Albert Einstein

GLOSARIO DE TÉRMINOS

Calor Q: Es la energía en tránsito debido a una diferencia de temperatura "siempre que exista una diferencia de temperatura entre dos puntos, debe ocurrir una transferencia de calor del punto de menor al de mayor temperatura".

Calor por conducción: Cuando existe un gradiente de temperatura en un material estacionario, que puede ser un sólido o un fluido. Usamos este termino para referimos a la transferencia de calor que se producirá a través del material, el cual fluirá en ángulos rectos a la pared del material, si las superficies de las paredes son isotérmicas y el cuerpo es homogéneo e isotropico.

Calor por convección: Se refiere a la transferencia de calor que ocurrirá entre dos superficies de un fluido en movimiento cuando las superficies están a diferentes temperaturas, por medio de una mezcla.

Calor por radiación térmica: Todas las superficies con temperatura finita emiten energía en forma de ondas electromagnéticas. Por tanto, en ausencia de un medio, existe una transferencia neta por radiación entre una superficie fuente y una superficie receptor a diferentes temperaturas, parte de la energía se absorbe por el receptor y parte es reflejada por él.

Calor específico c: Mide la cantidad de calor que requiere suministrar a un material por cada grado kelvin de elevación de temperatura. Mide la cantidad de calor por cm^3 que puede almacenar o liberar por cada grado kelvin la variación de temperatura.

Coefficiente de absorción óptica A: Es la razón de absorción de radiación de calor a medida que penetra en un material, y es una propiedad característica del material, que depende del material, y varia con la longitud de onda.

Coherencia: Propiedad de las ondas electromagnéticas de estar en la misma longitud de onda y en fase unas con otras, es decir, que los máximos y mínimos ocurren al mismo tiempo.

Conductividad térmica k : Velocidad de flujo de transferencia de calor entre dos puntos bajo condiciones estacionarias por unidad de tiempo, por unidad de área de sección normal del material, por unidad de gradiente de temperatura a lo largo del material, entre los dos puntos. Es directamente proporcional a la velocidad de difusión del calor y a la cantidad de calor que puede almacenar o liberar el material.

Densidad del material ρ : La masa de una sustancia por unidad de volumen.

Difusividad térmica D : Cantidad de calor por unidad de área por unidad de tiempo dividido por el producto del calor específico, densidad y gradiente de temperatura. Mide la capacidad de un material para conducir energía térmica en relación con su capacidad para almacenar energía térmica. La razón de flujo de calor a través de un material, y la importancia de esta cantidad física se debe a que al igual que el coeficiente de absorción óptica, es única para cada material.

Direccionalidad: Es la propiedad de un láser de tener un ángulo de difracción muy pequeño provocando una divergencia intrínseca del haz, la cual solo depende de la abertura de la cavidad del láser por donde sale el haz.

Dispersión: Colisión u otra interacción que provoca el cambio en la energía electromagnética de una partícula en su dirección.

Emisión: Energía electromagnética que se propaga a partir de una fuente de radiación.

Excitación: Adición de energía a un sistema, atómico o molecular que transfiere esta energía a otros estados de energía.

Fase Φ : Variable dependiente en una función periódica, etapa de un ciclo que una onda ha alcanzado en un momento dado (tomado a partir de cierto punto de referencia), parte fraccional de un periodo que varía con el tiempo. Es un parámetro adimensional que permite caracterizar el adelanto o atraso de las oscilaciones de una onda respecto de a otra.

Frecuencia f : Numero de ciclos completos, periodos totales, de vibraciones por unidad de tiempo causados y mantenidos por una excitación periódica, usualmente sinusoidal.

Longitud de onda λ : Distancia de cualquier punto de una onda a un punto que tenga la misma fase en el subsiguiente ciclo. La longitud de onda λ , es igual a la velocidad de la fase v , dividida entre la frecuencia, f .

Monocromaticidad: Propiedad de una fuente de flujo de ondas electromagnéticas las cuales tienen la misma frecuencia y la misma longitud de onda, un ejemplo característico es el láser.

Onda térmica: Propagación periódica de calor a través de un material.

Radiación: Proceso de emisión de energía electromagnética.

Temperatura T : La temperatura es la medida de la energía cinética de un sistema y una propiedad que determina si un sistema se halla o no en equilibrio térmico con otro sistema.

Transferencia de calor. Flujo de calor por unidad de tiempo por unidad de área debido a la diferencia de temperatura entre dos puntos específicos.

GLOSARIO DE SÍMBOLOS

Símbolo	Nombre	Unidades
A	Coefficiente de absorción óptica	cm ⁻¹
c	Calor específico	J g ⁻¹ K ⁻¹
ρ	Densidad de masa del material	g cm ⁻³
k=Dρc	Conductividad térmica del material	J s ⁻¹ cm ⁻¹ K ⁻¹
D=k/ρc=ω _e ² /4t _c	Coefficiente de difusividad térmica	cm ² s ⁻¹
δ	Ángulo usado en la función Bessel	adimensional
E	Componente eléctrica del haz haz láser	V cm ⁻¹ , N C ⁻¹
E ₀	Amplitud de la componente eléctrica	V cm ⁻¹ , N C ⁻¹
φ	Ángulo usado en la función de Green	adimensional
γ	Ángulo de difracción del haz gaussiano	adimensional
I	Intensidad del láser	W cm ⁻²
I ₀	Amplitud de la intensidad del láser	W cm ⁻²
ℓ	Espesor de la celda	cm
λ _e	Longitud de onda del láser de excitación	cm
λ _e	Longitud de onda del láser de prueba	cm
ω _e	Radio de la cintura del láser de excitación	cm
ω _{1p}	Radio del láser de prueba en la muestra	cm
m=ω _{1p} /ω _e	Parámetro de ajuste	adimensional
n	Índice de refracción	adimensional
P ₀	Amplitud de la potencia del láser	W
P _e	Potencia del láser de excitación	W

Símbolo	Nombre	Unidades
P_p	Potencia del láser de prueba	W
$Q(r)$	Calor generado debido a la absorción óptica	$J s^{-1} cm^{-3}$
θ	Valor medido del ajuste	adimensional
$s(t)$	Camino óptico del láser de prueba	adimensional
t	tiempo	s
$t_c = \omega_e^2 / 4D$	Valor medido del ajuste (tiempo de relajación característico o tiempo critico)	s
U_p	Intensidad compleja (láser de prueba)	W/cm^2
$V = Z_1 / Z_c$	Parámetro de ajuste	adimensional
ω	Radio del láser	cm
ω_0	Radio de la cintura del láser	cm
ω_{0p}	Radio de la cintura del láser de prueba	cm
Z	Eje de desplazamiento del haz del láser	cm
Z_c	Distancia confocal	cm
Z_1	Distancia entre las cinturas de los laseres	cm
Z_2	Distancia de la muestra al plano detector	cm
ΔT	Gradiente de temperatura	K
dn/dT	Coefficiente de variación del índice de refracción	K^{-1}
ds/dT	Coefficiente de variación del camino óptico	K^{-1}

ÍNDICE

- **Portada**
- **Agradecimientos**
- **Dedicatoria**
- **Pensamiento**
- **Glosario de Términos**
- **Glosario de Símbolos**
- **Índice de Tablas**
- **Índice de Figuras**
- **Índice de Conceptos**
- **Resumen**
- **Abstract**

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Capítulo 1	
Capítulo 2	
Capítulo 3	
Tabla 3.1	65
Capítulo 4	
Tabla 4.1	77
Anexo 1	
Anexo 2	
Anexo 3	

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Capítulo 1	
Figura 1.1 Procesos básicos de la espectroscopia de lente térmica.	18
Figura 1.2 Diagrama representativo de un montaje de la espectroscopia de lente térmica.	18
Capítulo 2	
Figura 2.1 El espejismo, es una ilusión óptica debida a la reflexión total interna en el aire.	21
Figura 2.2 Primera señal de la lente térmica observada por Gordón.	23
Figura 2.3 Arreglo intracavidad en el cual se observa la celda dentro de la cavidad resonante junto al material activo del láser.	23
Figura 2.4 Arreglo extracavidad con un solo láser en el cual se observa la muestra fuera del láser, en este caso se utiliza una lente para enfocar el láser sobre la celda.	24
Figura 2.5 Arreglo experimental con dos láseres al cual se le llama modo acoplado.	25
Figura 2.6 Arreglo experimental con dos láseres al cual se le llama modo desacoplado.	26
Figura 2.7 Distribución Gaussiana.	26
Figura 2.8 Efecto de la lente térmica en la muestra, iluminada por el haz de excitación.	27
Figura 2.9 Efecto de la lente térmica, observado al pasar el haz de prueba.	27
Figura 2.10 Formación de la lente térmica a) convergente y b) divergente.	28
Figura 2.11 Divergencia de un haz Gaussiano.	30
Figura 2.12 Representación del modelo de la lente térmica para un arreglo experimental en la configuración de dos haces desacoplados.	31

Figura 2.13 Corrimiento de fase.	37
Figura 2.14 Corrimiento de fase.	39
Figura 2.15 Difracción de Fresnel.	45

Capítulo 3

Figura 3.1 Diagrama del montaje experimental de la lente térmica.	51
Figura 3.2 Fotografía del montaje experimental de la lente térmica.	52
Figura 3.3 Fotografía del montaje experimental de la lente térmica.	52
Figura 3.4 Fotografía del montaje experimental de la lente térmica.	53
Figura 3.5 Fotografía del montaje experimental de la lente térmica.	53
Figura 3.6 Fotografía del montaje experimental de la lente térmica.	54
Figura 3.7 Circuito electrónico del controlador del obturador.	55
Figura 3.8 Circuito pulsador para generar el pulso de disparo para el monoestable y para el osciloscopio.	55
Figura 3.9 Circuito que varía el ancho del pulso de salida.	56
Figura 3.10 Variación del ancho del pulso de salida.	56
Figura 3.11 Diagrama de tiempos.	57
Figura 3.12 Diagrama del circuito electrónico del amplificador de la señal del fotodiodo detector.	58
Figura 3.13 Circuito electrónico del controlador del obturador y del amplificador de la señal del fotodiodo.	59
Figura 3.14 Imagen del osciloscopio.	60
Figura 3.15 Obtención de los datos en Microcal Origin.	61
Figura 3.16 Señal observada en el osciloscopio para el aceite de oliva.	61
Figura 3.17 Grafica del de la medición de la cintura del láser.	64
Figura 3.18 Grafica ajuste experimental del desplazamiento a lo largo del eje Z del pinhole para la medición de la cintura del láser.	66
Figura 3.19 Fotografía del montaje experimental para la medición de la cintura del láser.	67
Figura 3.20 Grafica absorción de la Rhodamina.	69

Figura 3.21 Ajuste experimental de la Rhodamina.	70
Figura 3.22 Fotografía donde se observa la fluorescencia de la Rhodamina.	70
Figura 3.23 Fotografía donde se observa la fluorescencia de la Rhodamina.	71
Figura 3.24 Diseño del detector del haz del láser, con un fototransistor.	72
Figura 3.25 Grafica del ajuste experimental del desplazamiento radial del pinhole.	72

Capítulo 4 Resultados Experimentales

Figura 4.1 Ajuste experimental del aceite de oliva.	75
Figura 4.2 Grafica absorción del aceite de oliva por Fotoacústica.	76
Figura 4.3 Ajuste experimental del aceite de aguacate.	76
Figura 4.4 Ajuste experimental del aceite de aguacate refinado a temperatura ambiente.	78
Figura 4.5 Ajuste experimental del aceite de aguacate a 160 ⁰ C.	78
Figura 4.6 Ajuste experimental del aceite de aguacate a 180 ⁰ C.	79
Figura 4.7 Ajuste experimental del aceite de maíz aguacate a 160 ⁰ C.	80
Figura 4.8 Ajuste experimental del aceite de aguacate a 180 ⁰ C.	80

Capítulo 5 Conclusiones

Apéndice 1

Figura 1 Análisis de la conducción de calor. a) En coordenadas cartesianas y b) en coordenadas cilíndricas.	39
--	----

Apéndice 2

Apéndice 3

ÍNDICE DE CONCEPTOS

	Página
Resumen	16
Abstract	17
Capítulo 1 Introducción	18
Bibliografía	20
Capítulo 2 Efecto de la lente térmica	
2.1 Introducción Histórica	21
2.2 Formación de la Lente Térmica	26
2.3 Modelo Teórico	28
2.3.1 Características del haz Gaussiano	28
2.3.2 Modelo teórico de la lente térmica (modo desacoplado)	30
2.3.3 Determinación del gradiente de temperatura local en la muestra $\Delta(r,t)$	32
2.3.4 Determinación del gradiente del índice de refracción (dn/dT) inducido por el gradiente de temperatura y corrimiento de fase del haz de prueba	33
2.3.5 Determinación de la intensidad del campo eléctrico del láser de prueba en el detector	36
2.4 Bibliografía	38

Capítulo 3 Construcción y Montaje del Sistema de la Lente Térmica

3.1 Descripción de la construcción	39
3.2 Diseño y construcción de circuitos electrónicos	40
3.3 Hardware y software	49
3.4 Descripción del experimento de la lente térmica	
3.5 Calibración	

Capítulo 4 Resultados Experimentales

4.1 Preparación de muestras	49
4.2 Procesamiento de los aceites	
Aceite de Oliva extravirgen	
Aceite de aguacate (refinado y tratado térmicamente, 160 °C y 180°C)	
Aceite de maíz (refinado y tratado térmicamente, 160 °C y 180°C)	
Aceite de Soya refinado	
Aceite de Canola (refinado y tratado térmicamente, 160 °C y 180°C)	
4.3 Resultados y discusiones	

Capítulo 5 Conclusiones

Apéndice 1 Solución de la ecuación de calor por la función de Green	49
--	-----------

Resumen

Se diseñó y se construyó la técnica de la espectroscopia de *lente térmica (L.T.)*, la cual es altamente sensible y no-destructiva para el estudio de la difusividad térmica de aceites vegetales extravirgenes, refinados y tratados térmicamente. Usamos la configuración experimental de dos láseres en el modo desacoplado, que mostró ser el montaje más sensible para nuestro estudio. Se construyeron circuitos electrónicos para la detección óptica y para controlar un obturador, basado en el proceso de acortar el tiempo de iluminación, generando pulsos de 10 a 1000 ms aproximadamente permitiendo la elección de la duración del pulso dentro de este intervalo de tiempo. Se utilizó también un software para el procesamiento de datos, determinando experimentalmente los tiempos característicos del transiente de la lente térmica, luego de compararlo con las expresiones teóricas de la lente térmica; los resultados mostraron que los aceites de oliva presentan mayor difusividad térmica que los aceites de maíz, canola, y aguacate, refinados y tratados térmicamente, estos últimos aceites tratados térmicamente involucran destrucción de enzimas las cuales tiene como consecuencia una desnaturalización irreversible debido a la ruptura de sus enlaces químicos, las cuales generan diferentes productos, y por lo tanto un decrecimiento de la difusividad térmica en las muestras. Estos estudios de las propiedades térmicas pueden contribuir a entender mejor la degradación y la calidad de los aceites comestibles los cuales son muy importantes en la industria de los alimentos.

Abstract

The time resolved thermal lens spectrometry is applied to the study of thermal diffusivity of edible oils as olive, refined and thermally treated avocado oils. The two lasers mismatched mode experimental configuration was used, with a He-Ne laser, as a probe beam and an Ar⁺ laser as the excitation one. The characteristic time constant of the transient thermal lens was obtained by fitting the experimental data to the theoretical expression for transient thermal lens. The results showed that virgin olive oil present higher thermal diffusivity than refined and thermally treated avocado oils. This measured thermal property may contribute to a better understanding of the edible oils quality, which is very important in food industry. The thermal diffusivity value of extra virgin olive oil, obtained from this technique, agree with those reported in the literature.

Capítulo 1

Introducción

La espectroscopia fototérmica consiste de varias técnicas y métodos altamente sensibles que tienen como base cambiar por fotoinducción el estado térmico de una muestra. Los principios básicos responsables para la generación de la señal fototérmica se muestran en la figura 1.1. La radiación óptica utilizada para excitar la muestra generalmente es un láser. La muestra absorbe parte de la radiación, resultando en un incremento en la energía interna. Como consecuencia ocurre un cambio en la temperatura de la muestra. Si el cambio de temperatura ocurre en un intervalo de tiempo menor que el mínimo exigido para la muestra al se expandir o en algunos casos se contrae, el cambio en la temperatura resultara en una variación en la presión. Esta perturbación será disipada en forma de ondas acústicas [1]. Los técnicas fototérmicas se basan en la medida de estas propiedades. En particular, estos métodos son fundamentados en la medida de un cambio del índice de refracción debido a la variación de la temperatura y la densidad de la muestra.

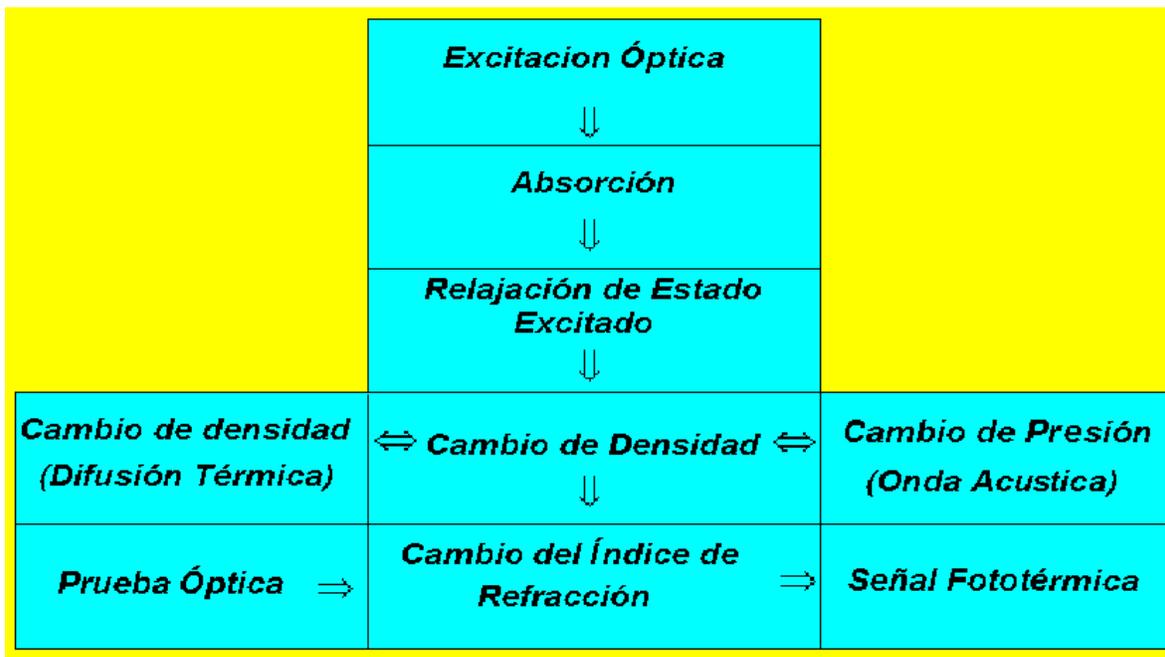


Figura 1.1 *Procesos básicos de la espectroscopia de lente térmica.*

Una fracción de la radiación electromagnética absorbida por la muestra da como resultados los procesos físicos mostrados en la figura 1.2

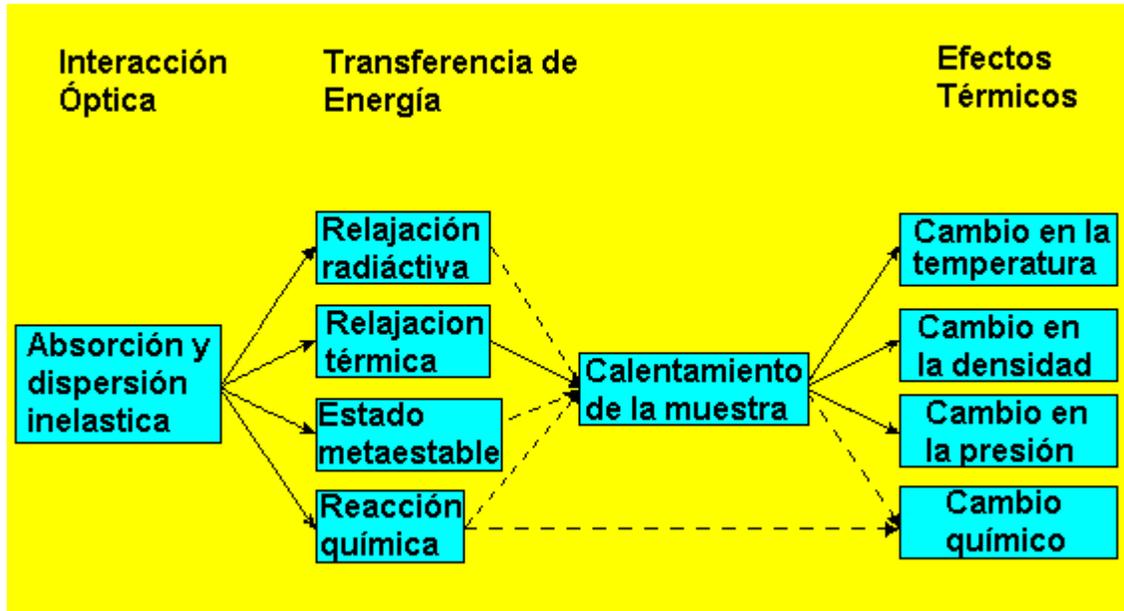


Figura 1.2 Diagrama representativo de un montaje de la espectroscopia de lente térmica.

La luz incide inicialmente, de la cual sólo una fracción se absorbe, con lo cual puede generar cuatro efectos básicos, ellos son:

1. La Relajación radiactiva - Es decir, una parte de la radiación absorbida es reemitida;
 2. La relajación térmica - La fracción absorbida se transforma en la energía de vibración;
 3. El estado metaestable
 4. La reacción química - La fracción absorbida se usa para lograr reacciones químicas,
- Después de los pasos 1, 2 y 3 la muestra sufre un calentamiento, en el paso 4 genera un calentamiento de la muestra, así como un cambio químico. Así, los efectos térmicos pueden ser descritos por:

5. Cambio en la temperatura de la muestra;
6. Cambio en la densidad;
7. Cambio en la Presión;
8. Cambio química.

A través de las medidas de 5, 6, 7 y 8 los métodos de espectroscopia fototérmica proporcionan, generalmente de una manera cuantitativa, las propiedades ópticas y térmicas de la muestra estudiada.

Un método fototérmico que mide la variación del índice de refracción es llamada espectroscopia de lente térmica (T.L.S.) o Lente térmica (T.L.). El principio de esta técnica es mostrado en la Figura 3 []. Una luz de un haz de excitación pasa a través de la muestra líquida, la luz es sintonizada a una línea de absorción del líquido, y una fracción de la energía es absorbida por la muestra. Las moléculas son excitadas, por sus estados vibracionales, rotacionales, o por sus estados electrónicos; las moléculas excitadas pierden energía en forma de calor a través de procesos de relajación no-radiactiva, por lo tanto el calor generado es igual a la energía de excitación. El calentamiento de la muestra provoca cambios en el índice de refracción, esto se detecta por el hecho de la convergencia o divergencia de un haz de prueba cuando pasa a través de la muestra. Bajo condiciones de equilibrio, el cambio de temperatura está relacionado con el índice de refracción. Las mediciones de la convergencia o divergencia del haz láser después de la formación de la lente térmica nos permite determinar el coeficiente de absorción óptica de 10^{-7} a 10^{-6} cm^{-1} , la cual corresponde a la concentración de 10^{-11} a 10^{-10} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Por lo que la espectroscopia de lente térmica es más sensible que la espectroscopia convencional. La lente térmica fue reportada por primera vez por Gordon (1965) [2]. Cuando ellos observaron transientes de potencia y cambios en la divergencia del haz en la salida de un láser de He-Ne después de atravesar una muestra transparente en una cavidad láser. El primer experimento con dos lasers fue conducido por Grabiner (1972) [3] marcando la primera actividad en el análisis en gases. La espectroscopia de lente térmica aparece veinticinco años después como una herramienta analítica, y esto debido a algunos problemas que fueron causados por sofisticados equipos de láser, falta de accesorios seriales, alto requerimiento para el personal y competición con otros métodos altamente sensibles. Sin embargo, a pesar de estos problemas la espectroscopia de lente térmica ha sido consolidada por su importancia, comprobación y su viabilidad. El método es más sensible que la espectroscopia de transmisión convencional por que amplifica el efecto fototérmico en la señal óptica medida (cambio relativo en la intensidad del haz). El mejor desempeño de esta técnica depende de

las propiedades térmicas y ópticas de la muestra a estudiar y de las propiedades de bombeo del láser de prueba. La L.T. tiene numerosas ventajas tales como su alta sensibilidad y es no-destructiva, por lo que puede ser empleada para análisis de muestras orgánicas e inorgánicas, etc., siendo representada como un método analítico con propiedades únicas. En esta tesis aplicaremos la espectroscopia de lente térmica en una configuración en modo desacoplado para el estudio de la difusividad térmica de cuatro muestras de aceite comestible (oliva, aguacate, maíz y canola) refinados y tratados térmicamente. Esta medición de la propiedad térmica puede contribuir a entender la degradación y la calidad de los aceites comestibles, los cuales son muy importantes en la industria de la medicina, cosméticos y en la industria de alimentos [4], [5] y [6]. El monitoreo de las propiedades funcionales y la calidad de los aceites comestibles es un área de investigación que involucra no solamente la cuantificación de las propiedades físicas y químicas de los aceites y sus cambios durante el proceso industrial, sino también otros diversos factores tales como la degradación de estos productos expuestos a temperaturas. La sensibilidad de los aceites a cambios de temperatura permanece aún desconocido, y la carencia de datos experimentales de las propiedades térmicas nos indica que esta es un área de investigación prometedora. En el capítulo 2 de esta tesis haremos una revisión del efecto de la lente térmica, y su teoría de L.T en el modo desacoplado. En capítulo 3, haremos una descripción detallada de la construcción de accesorios mecánicos, ópticos, electrónicos, hardware, software, montaje del sistema de la L.T. y calibración. En el capítulo 4 se describe en detalle los resultados y discusiones experimentales obtenidas para los diferentes aceites analizados y finalmente en el capítulo 5 daremos nuestras conclusiones y perspectivas futuras de nuestras investigaciones.

Bibliografía

1. Stephen E. Bialkowski, *Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis*, John Wiley & Sons, Inc., New York, U.S.A. 1996.
2. J.P. Gordon, R.C.C. Leite, R.S. Moore, S.P.S. Porto and J.R. Whinnery, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 3-8.
3. F.R. Grabiner, D.R. Sieber, G.W. Flynn, *Chem. Phys. Lett.* 17 189 (1972)
4. Clyde E. Stauffer, *Fats & Oils*, American Association of Cereal Chemists, Inc, St. Paul, Minnesota, U.S.A.,1999.
5. Robert D. Reichert, *Trends in Food Science & Technology*, 13 (2002) 353-360.
6. Ida Soto, J. Ofelia Angulo, Rosa Ma. Oliart, Gerardo Valerio y Hugo S. García, *CIENCIA*, (enero-marzo 2004) 66-75

Capítulo 2

Efecto de la lente térmica

2.1 Introducción Histórica

Desde la antigüedad se han observado efectos fototérmicos, la mayoría de nosotros los hemos observado. Un ejemplo muy peculiar del efecto fototérmico, es el espejismo óptico. El cual es una ilusión óptica debida a la reflexión total interna de la luz en el aire, es común cuando el suelo es calentado por el sol de manera que el aire en contacto con el suelo está más caliente que el aire a mayor altura. La luz reflejada por un objeto encima del suelo es refractada totalmente en forma interna por el aire caliente con lo cual se produce una imagen. Observado principalmente en las zonas desérticas o calurosas [1]. Como se muestra en la Figura 2.1.

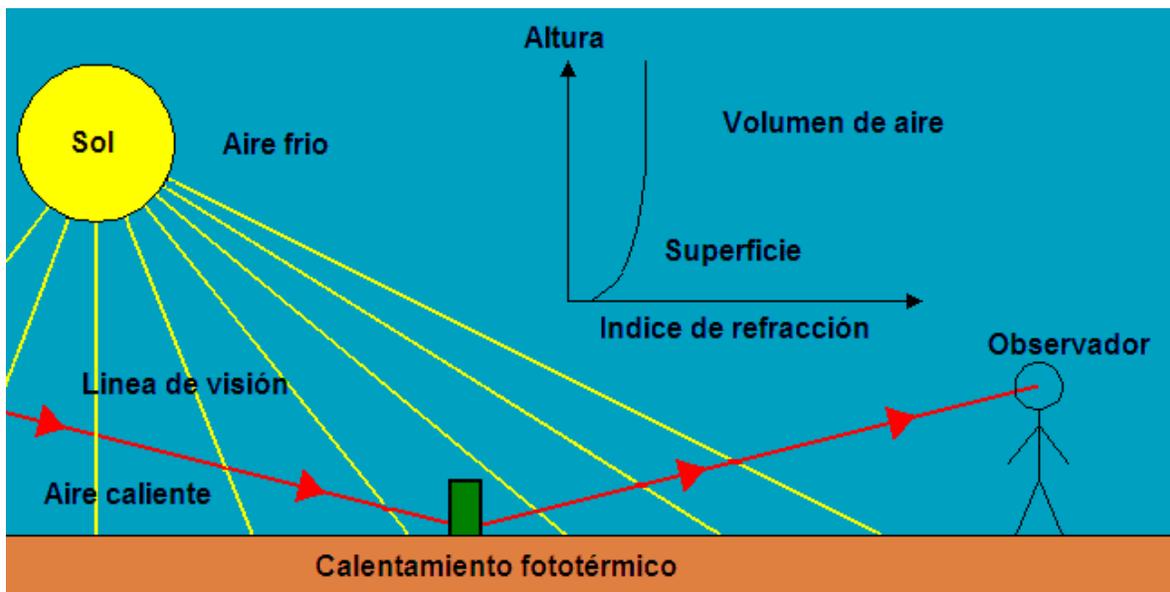


Figura 1.3 El espejismo, es una ilusión óptica debida a la reflexión total interna en el aire.

En estas regiones, en ocasiones las carreteras parecen un espejo que refleja los rayos solares y dan la impresión de tener charcos de agua. Ahora se sabe que la superficie aparentemente brillante no se debe a la reflexión, sino que es un espejismo. La radiación del sol es absorbida por el asfalto resultando en un calentamiento de la superficie; la cual a su vez transfiere la energía al aire que esta sobre ella. El aire se expande provocando que la densidad y el índice de refracción disminuyan. Debido a que la velocidad de luz es más rápida en materiales con menor índice de refracción, la luz que incide en un ángulo rasante se refracta hacia arriba. Un observador que mira la superficie en un ángulo rasante no ve la superficie sino la luz reflejada por el objeto que se esta observando. Este efecto es conocido como Efecto Mirage.

La técnica fototérmica que estudia el Efecto Mirage es llamada Espectroscopia de Deflexión Fototérmica (PDS), es decir un haz de prueba que pasa por la región caliente de la muestra es desviado a un determinado ángulo. Por otra parte la T.L. mide la variación de la intensidad en el tiempo, después de que un haz láser de prueba pasa a través de la muestra.

Con el descubrimiento en la década de los 60's [2] del L.A.S.E.R por sus siglas en ingles *Light Amplified for Stimulated Emission of Radiation* el cual es hoy conocido como láser, se hicieron grandes avances en casi todos los campos del conocimiento como son: Física, Química, Biología, Arqueología, Geología, Medicina, etc. Este descubrimiento también genero grandes cambios en los procedimientos utilizados para el estudio de la interacción de la radiación con la materia, lográndose grandes avances en las mediciones de las propiedades físicas y químicas de los materiales porque hasta entonces había fuentes de radiación que sólo emitían con igual intensidad para todas las direcciones. En cambio el láser presentaba coherencia y distribución espacial de la intensidad de la luz, permitiendo la obtención de una alta densidad de potencia por unidad de volumen, motivando así, a una generación de investigadores que lo empezaron a usar ampliamente en el estudio de los materiales.

Los primeros arreglos con el láser para observar el fenómeno descrito anteriormente, se hicieron primero con un solo láser, dentro de la cavidad (llamado arreglo intracavidad). En la figura 2.2 tenemos la representación del primer experimento realizado.

En esta figura esta representado el experimento de la L.T. observado en 1965 por Gordon et al., en los laboratorios Bell Telephone de forma accidental. Entre los investigadores estaban los brasileños R. C. C. Leite y S. P. S. Porto [3]. Al introducir un colorante dentro de la cavidad de un láser de He-Ne, observaron que la intensidad en el centro del láser, en el detector, sufría una variación en la escala de milisegundos esto se debía a que la muestra al ser calentada por el láser cambiaba la longitud de camino óptico de la luz, en la figura 2.3 se observa la primer señal de la lente térmica. La espectroscopia de lente térmica, es una técnica fototérmica de alta sensibilidad, que es utilizada principalmente para determinar los parámetros ópticos y las propiedades térmicas de los materiales.

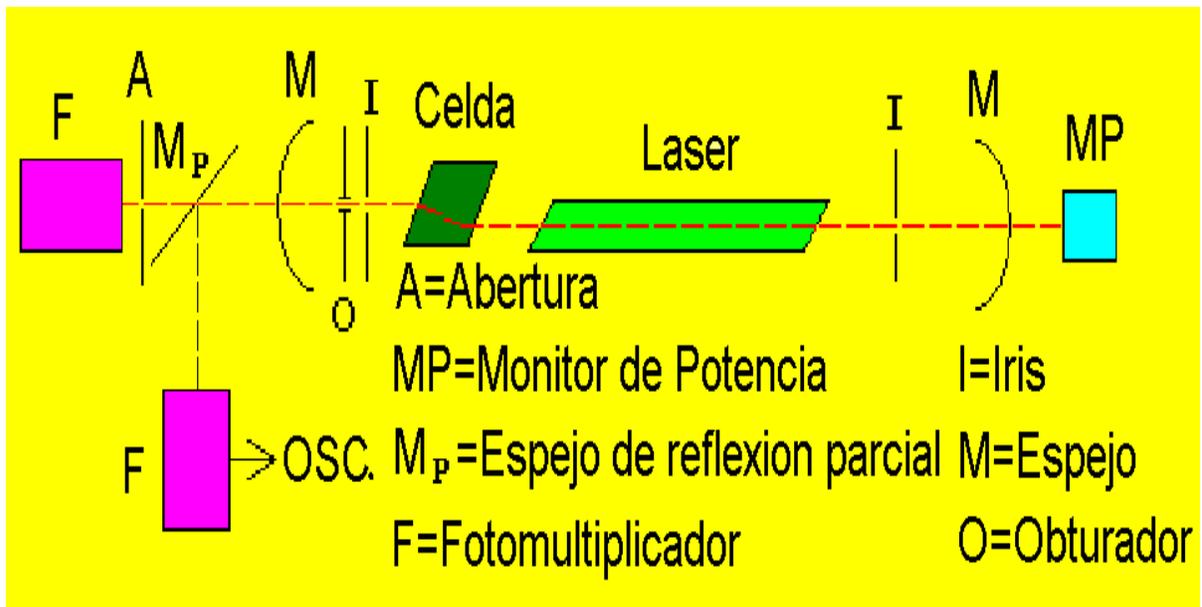


Figura 1.4 Arreglo intracavidad en el cual se observa la celda dentro de la cavidad resonante junto al material activo del láser.

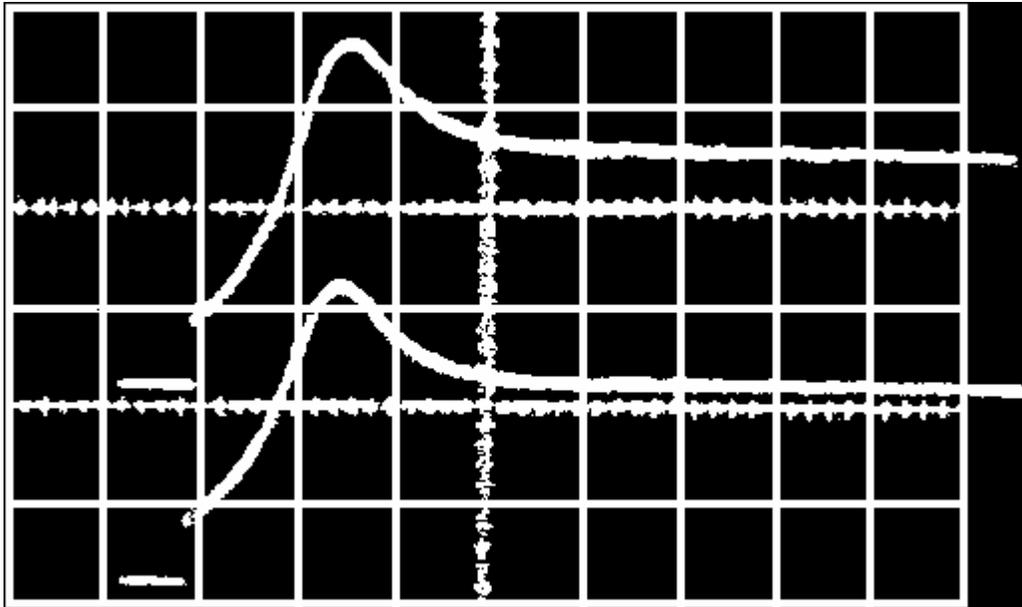


Figura 1.5 Primer señal de la lente térmica observada por Gordón.

El efecto extra-cavidad se observó posteriormente por la década de los 70's por Whinnery y Hu [4]. Ellos demostraron que el efecto de lente térmica inducida en la muestra fuera de la cavidad del láser era más simple de tratar desde el punto de vista teórico, ofreciendo ventajas con relación al arreglo intracavidad, por ser más fácil de construirse. La configuración experimental que ellos usaron se representa en la figura 2.4.

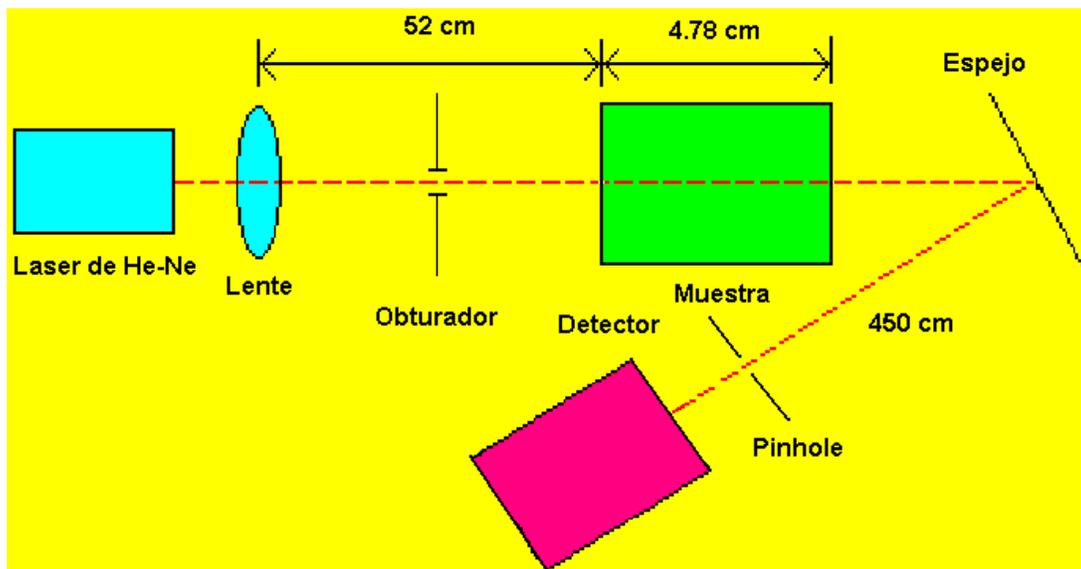


Figura 1.6 Arreglo extracavidad con un solo láser en el cual se observa la muestra fuera del láser, en este caso se utiliza una lente para enfocar el láser sobre la celda.

Las configuraciones experimentales han ido transformándose, desde que se utilizó un sólo láser, se investigaron varias formas de lograr una máxima sensibilidad en la señal, para ello se hicieron arreglos con dos láseres, uno de los arreglos al cual le llamaron *modo acoplado* [5]; es una configuración experimental de la L.T., donde la celda se localiza en la posición confocal del haz de excitación y del haz de prueba, y los radios de los dos haces son casi iguales. Los cambios observados en el haz de prueba son exclusivamente debidos a la refracción por la TL. En esta configuración el radio de curvatura del haz de prueba en la posición confocal es pequeño, y un cambio grande en el radio de curvatura puede observarse la divergencia del haz de prueba. Sin embargo, la densidad de potencia del haz de excitación en la posición confocal es pequeña por un factor de dos con respecto al valor de la densidad de potencia en la cintura del haz, debido al ensanchamiento del haz, reduciéndose por lo tanto el gradiente de temperatura. Este arreglo se observa en la figura 2.5.

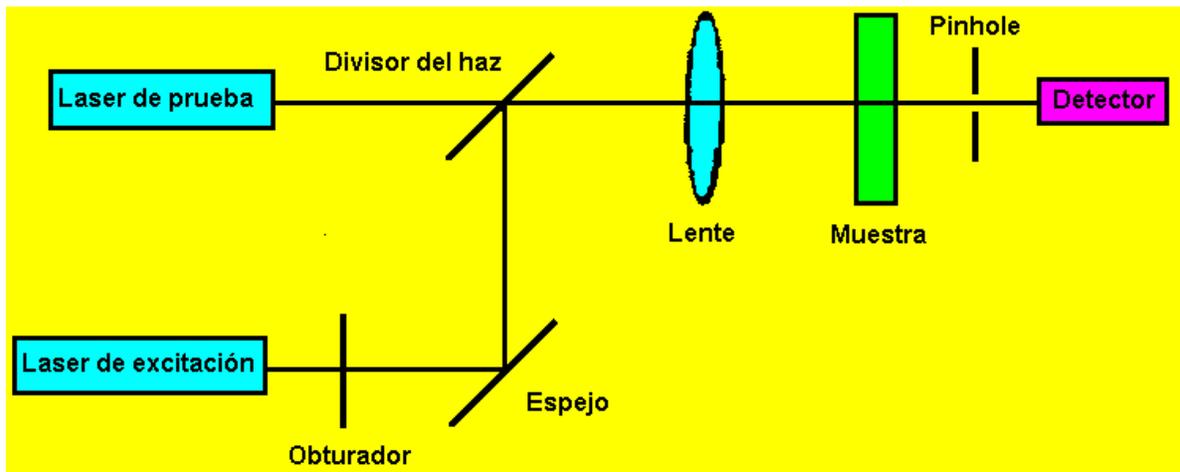


Figura 1.7 Arreglo experimental con dos láseres al cual se le llama modo acoplado.

Otro arreglo de los haces es el llamado *modo desacoplado*, en este arreglo la celda de la muestra se pone en la cintura del haz de excitación donde la densidad de potencia y el gradiente térmico del índice de refracción producido permiten observar una mejor señal [5]. El haz de prueba es enfocado fuera de la muestra, en esta configuración el haz de prueba es más ancho que el de excitación. El gradiente de temperatura y el índice de refracción varían fuera del radio ω_e del haz de excitación afectando la propagación del haz de prueba, debe

considerarse por lo tanto la naturaleza aberrante de la LT. Este arreglo se observa en la figura 2.6. Esta configuración del tipo desacoplado, fue usada en nuestros experimentos a lo largo de la tesis.

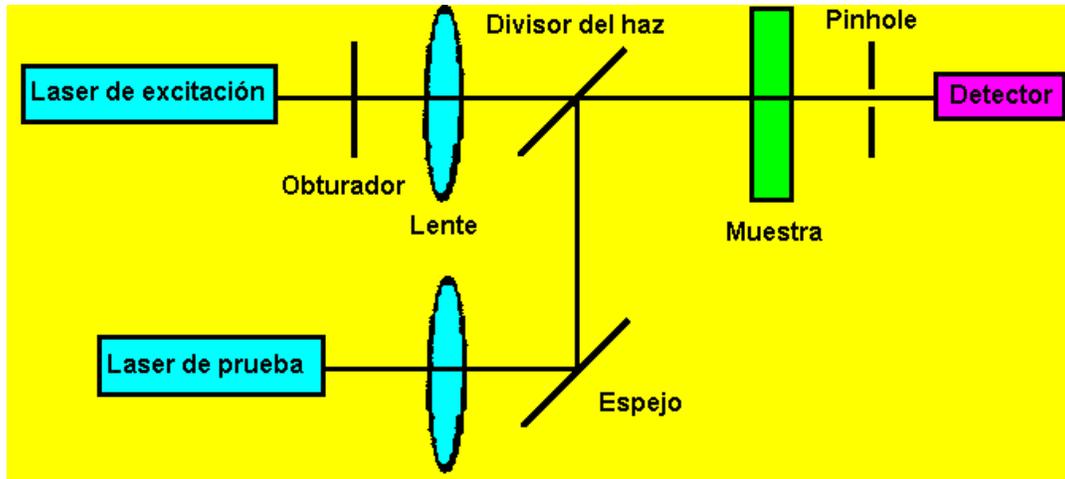


Figura 1.8 Arreglo experimental con dos láseres al cual se le llama modo desacoplado.

2.2 Formación de la Lente Térmica

El principio físico de la lente térmica consiste en que la luz incidente sufre un desvío en la región de mayor índice de refracción. Si tenemos el haz de excitación con un perfil de distribución de intensidad del tipo Gaussiano [6], como el mostrado la figura 2.7.

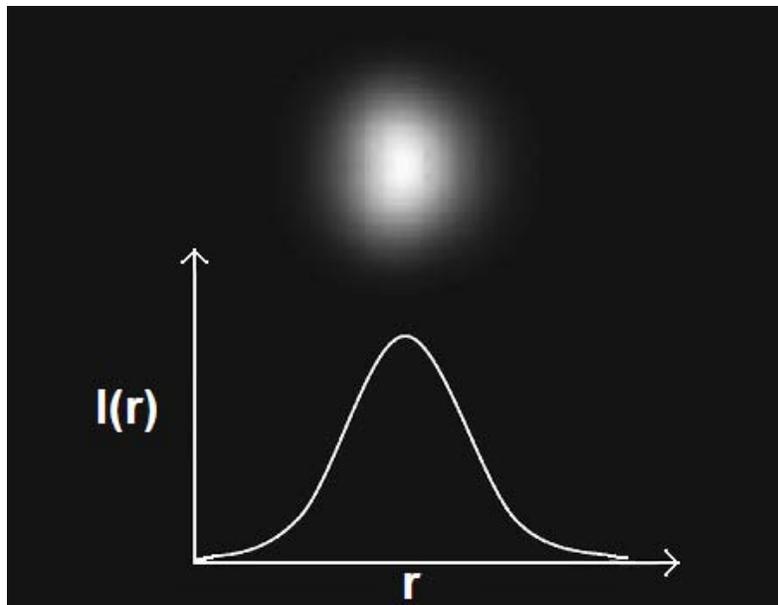


Figura 1.9 *Distribución Gausiana.*

Cuando una parte de su radiación electromagnética es absorbida por la muestra y convertida en calor, una variación radial de la temperatura es inducida en la muestra, lo que produce una variación del índice de refracción de la muestra, iluminando en forma espacial por una lente, como mostramos en la figura 2.8.

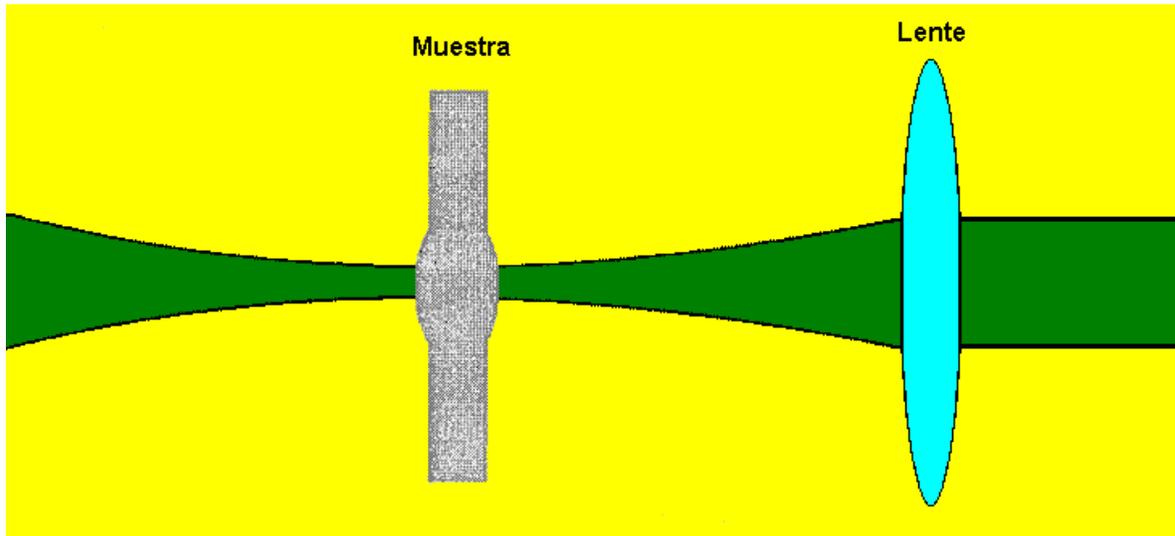


Figura 1.10 *Efecto de la lente térmica en la muestra, iluminada por el haz de excitación.*

Así, cuando pasamos otro haz láser, al cual lo llamaremos haz de prueba, sufre una convergencia o divergencia, dependiendo de la naturaleza de la muestra utilizada, como se muestra en la figura 2.9.

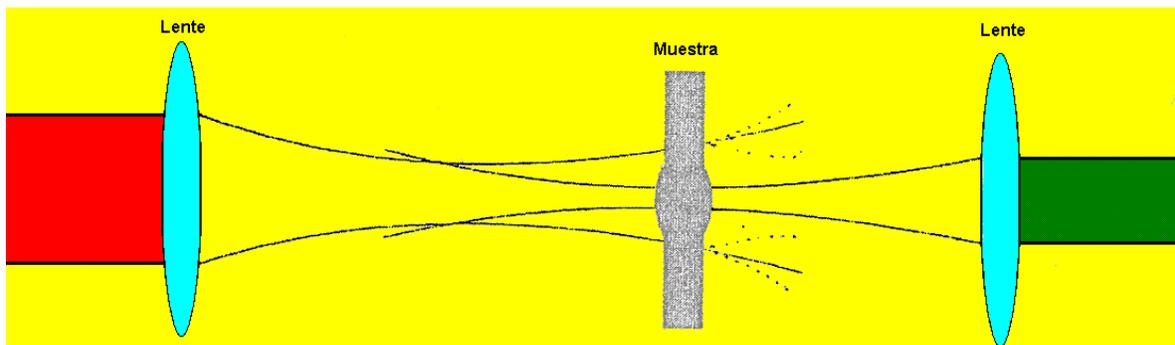


Figura 1.11 *Efecto de la lente térmica, observado al pasar el haz de prueba.*

Este efecto puede observarse en los sólidos, líquidos y en los gases, cuando estos materiales son muy transparentes. Cuando la variación del índice de refracción (dn/dT) es negativo

tenemos una lente divergente y cuando es positivo tenemos una lente convergente como se ilustra en la figura 2.10. Con esa variación, ocurre un desvío en el haz del láser de prueba cuando incide en la muestra, en este proceso de interacción de la luz con la muestra, las propiedades ópticas y térmicas son perturbadas y por lo tanto pueden ser estudiadas [1].

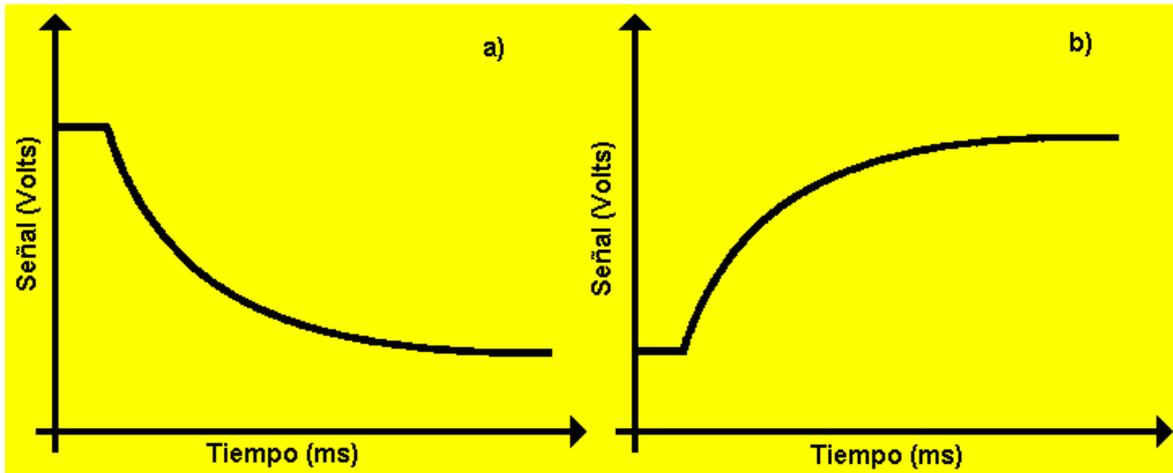


Figura 1.12 Formación de la lente térmica a) convergente y b) divergente.

2.3 Modelo Teórico

El modelo de lente térmica fue desarrollado considerando que los dos haces de láser tienen un perfil de intensidad Gaussiano. Por lo tanto, iniciaremos con la descripción de la intensidad de un láser en el modo transversal TEM_{00} o modo fundamental.

El modelo que describiremos enseguida será desarrollado en el siguiente orden:

- 1).-Estudiaremos las características principales del haz Gaussiano.
- 2).-Se desarrollara el modelo teórico en sus condiciones de frontera
- 3).-Determinaremos su índice de refracción con la temperatura
- 4).-Determinaremos la intensidad final del láser de prueba en el detector

2.3.1 Características del Haz Gaussiano

La disminución de la amplitud del campo eléctrico con la distancia radial al eje de un haz Gaussiano se describe por la ecuación [7]:

$$E = E_0 \exp\left(-\frac{r^2}{\omega(z)^2}\right) \quad (1.1)$$

La intensidad del haz esta dada por:

$$I(r) = I_0 \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2}\right) \quad (1.2)$$

Donde

$$I_0 = \frac{2P_0}{\pi\omega^2} \quad (1.3)$$

Donde ω es la distancia radial en la cual la amplitud del campo eléctrico decae a $1/e$ y la intensidad $I(r)$ disminuye en $1/e^2$ del valor axial. El parámetro ω se llama radio del haz y P es la potencia del haz. Las fracciones de la potencia total del haz Gausiano que están contenidas en la apertura radial de $r = \omega$, $r = 1.5\omega$, y $r = 2\omega$ son respectivamente de 86.5%, 98.9% y 99.9%. Cuando un haz Gausiano incide por una apertura radial de 3ω , sólo $10^{-6}\%$ de la potencia del haz es perdida por la obstrucción.

Considerado la propagación de un haz Gausiano, podemos observar que tiene una distribución de intensidad a lo largo del eje de propagación del haz, cambiando la anchura del perfil de intensidad. El haz Gausiano se reduce a un diámetro mínimo de $2\omega_0$ en la cintura del haz, donde la fase del frente de la onda es plana. Si medimos la anchura del haz a una distancia z de esta cintura, la ley de la dispersión para el haz asume una forma simple. El rayo del haz a una distancia Z de la cintura se dispersa como una hipérbola que tiene la forma:

$$\omega(z) = \omega_e \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi \omega_e^2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \omega_e \left[1 + \left(\frac{z}{Z_c} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.4)$$

Siendo una asíntota inclinada con un ángulo $\gamma/2$ con respecto al eje, según se muestra en la figura 2.11. El ángulo de total de divergencia para el modo fundamental esta dado por:

$$\theta = \lim_{z \rightarrow \infty} \frac{2\omega(z)}{z} = \frac{2\lambda}{\pi \omega_e^2} = 1.27 \frac{2\lambda}{2\omega_e^2} \quad (1.5)$$

De estas consideraciones, para puntos muy distantes, el radio del haz aumenta linealmente con z , y el haz diverge en un cono de ángulo constante θ . Un punto más interesante aquí es que, cuanto más pequeño es el radio del haz ω_e en la cintura, mayor será su divergencia [7].

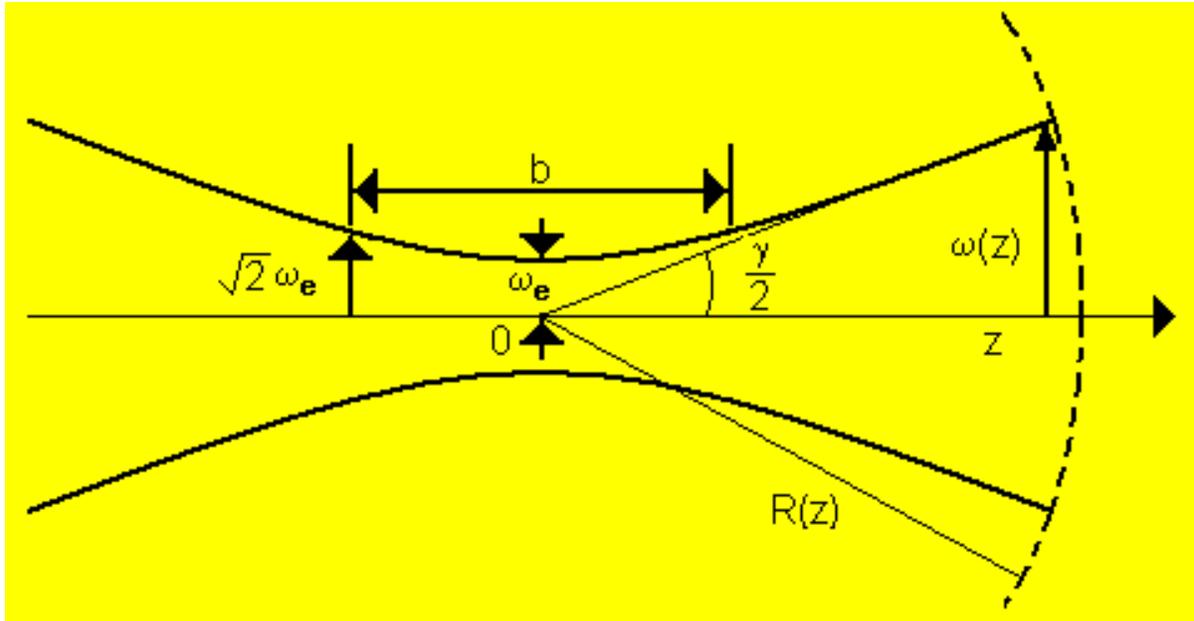


Figura 1.13 Divergencia de un haz Gaussiano.

Cuando la onda propagándose está suficientemente alejada de la cintura del láser, tiene el frente de onda esférico, pareciendo salir de un punto en la cintura del eje del haz. Si $R(z)$ es el radio de curvatura del frente de onda que intercepta el eje en z , entonces:

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{\pi \omega_e^2}{\lambda z} \right)^2 \right] = z \left[1 + \left(\frac{Z_c}{z} \right)^2 \right] \quad (1.6)$$

Es importante notar que en el frente del haz Gaussiano la onda tiene la misma fase en toda la superficie.

Es conveniente especificar el parámetro confocal como:

$$Z_c = \frac{b}{2} = \frac{\pi \omega_e^2}{\lambda} \quad (1.7)$$

En donde b es la distancia entre los puntos de cada lado de la cintura del haz para la cual $\omega(z) = \sqrt{2} \omega_e$, y Z_c es la distancia confocal del haz láser, como se observa en la figura 2.11.

2.3.2 Modelo Teórico de la lente térmica (modo desacoplado)

En la configuración en el modo desacoplado, la muestra se ilumina por dos haces de láser, figura 2.12. Para obtener la mayor densidad de potencia en la muestra, el haz de excitación es enfocado en la muestra a través de una lente. El aumento de temperatura es producido a través de la conversión de la energía absorbida en calor. La variación del índice de refracción con la temperatura presenta un perfil radial similar a una lente, llamada la "lente térmica". El láser de prueba tiene la cintura en el origen del eje Z.

En este arreglo la sensibilidad del experimento aumenta en función del incremento de la razón entre los diámetros de los láseres de prueba y de excitación en la muestra.

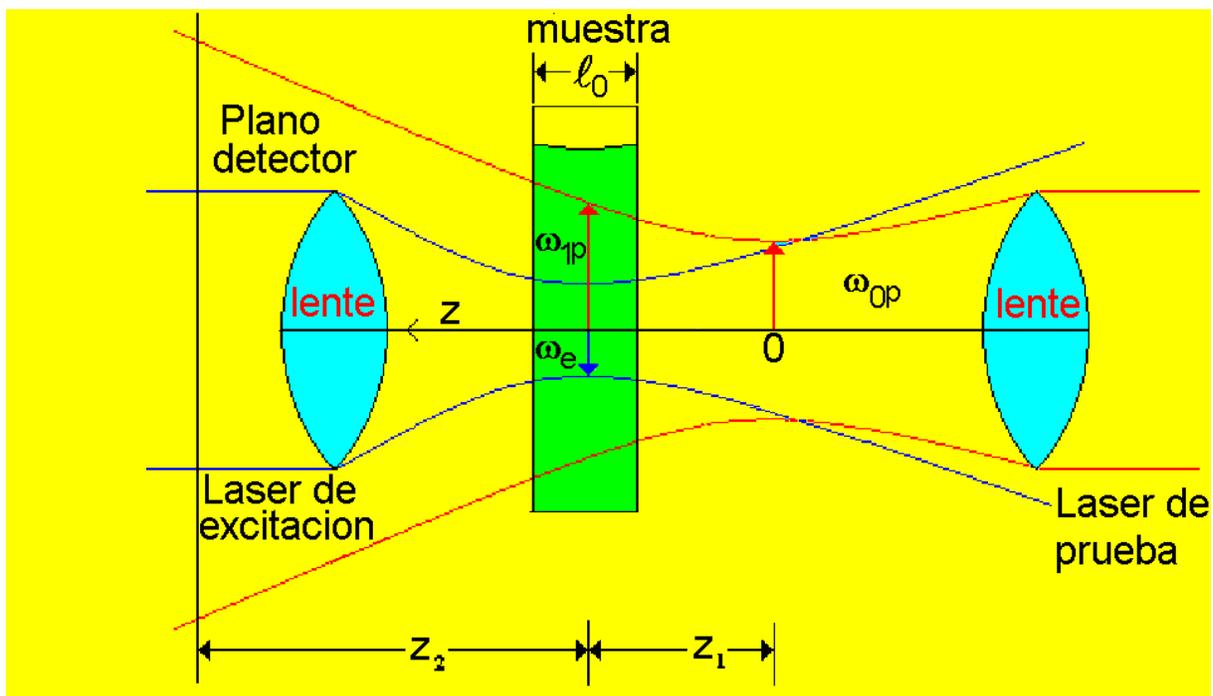


Figura 1.14 Representación del modelo de la lente térmica para un arreglo experimental en la configuración de dos haces desacoplados.

La posición de la cintura del haz de prueba es tomada como el origen a lo largo del eje Z.

Una muestra de longitud ℓ es colocada en Z_1 . El plano del detector es posicionado en $Z_1 + Z_2$. La cintura del haz de prueba es ω_{0p} , los radios de los haces de prueba y de excitación en la muestra son ω_{1p} y ω_e respectivamente.

En la espectroscopia de L.T el aumento de temperatura es una de las variables más importantes, sin embargo el **valor absoluto** es difícil de calcular usando tanto el modelo teórico de la lente térmica aberrante o por el modelo teórico parabólico, una vez que en ambos se considera la muestra con dimensiones infinitas, en donde el equilibrio de la lente térmica no pueda ser alcanzado. Esta dificultad está relacionado con la solución de la ecuación de difusión de calor que exige que la variación de temperatura inducida por la lente sea finita y por lo tanto nula en la interfase muestra-aire o muestra-soporte [1].

Para el desarrollo del modelo teórico de la lente térmica en el modo de configuración desacoplada se deben considerar las siguientes suposiciones.

- El espesor de la muestra debe ser menor que la distancia confocal Z_c del láser de prueba, esto asegura que los radios de los haces sea constante a través de la celda.
- Las dimensiones de la muestra deben ser mayores que el radio del haz de excitación ω_e para evitar efectos en la frontera.
- La potencia absorbida por la muestra debe ser baja a fin de evitar corrientes de convección en la muestra (en caso de que la muestra sea un líquido).
- dn/dT que es el coeficiente de variación del índice de refracción con la temperatura, no debe variar en el interior de la muestra.

Para el desarrollo del modelo teórico de lente térmica seguiremos los siguientes pasos:

- Determinación del gradiente de temperatura local en la muestra $\Delta T(r,t)$.
- Determinación del índice de refracción (dn/dT) inducido por el gradiente de temperatura.

- Determinación de la intensidad del campo eléctrico del láser de prueba en el detector I(t). Utilizaremos la teoría de la difracción de Fresnel para propagación del láser de prueba de la muestra hasta el plano detector.

2.3.3 Determinación del gradiente de temperatura local en la muestra $\Delta(r,t)$

El calor inducido por la absorción parcial del láser de excitación por la muestra en el intervalo entre r y r +dr, se representa por Q(r).

Donde Q(r) depende radialmente de la ecuación [5]:

$$Q(r) = 2\pi A I(r) dr \quad (1.8)$$

Donde A es el coeficiente de absorción de la muestra en cm^{-1} .

La ecuación de transferencia de calor es la siguiente.

$$\frac{1}{D} \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(r, t)] - \nabla^2 [\Delta T(r, t)] = \frac{Q(r)}{k} \quad (1.9)$$

Considerando las condiciones de frontera:

- $\Delta T(r, 0) = 0$, esto significa que, para un tiempo igual a cero no hay ninguna variación de temperatura en la muestra, el láser esta apagado.
- Una vez que el láser de excitación es encendido, $\Delta T(\infty, t) = 0$ en $(t > 0)$, esto significa que, la variación de temperatura tiende a cero cuando el radio tiende a infinito [10].

Donde c, ρ , y k se definen como: calor específico ($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$), densidad (g cm^{-3}) y la conductividad térmica ($\text{J s}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}^{-1}$) de muestra respectivamente.

En el anexo 1 están los detalles para obtener la ecuación de transferencia de calor.

Para resolver la ecuación de transferencia de calor utilizamos la función de Green.

$$G(r, r', t) = \frac{1}{4\pi kt} e^{-\frac{r^2 + r'^2}{4Dt}} I_0\left(\frac{rr'}{2Dt}\right) \quad (1.10)$$

Con la cual obtenemos la distribución de temperatura. [5],

$$\Delta T(r, t) = \int_0^{\infty} \int_0^t 2\pi r' Q(r') G(r, r', t') dt' dr' \quad (1.11)$$

Sustituyendo la ecuación 2.10 en la ecuación 2.11

$$\Delta T(r, t) = \frac{P_e A}{\pi k \omega_e^2} \int_0^t e^{-\frac{r^2}{4Dt'}} dt' \int_0^{\infty} r' e^{-r'^2 \left(\frac{2}{\omega_e^2} + \frac{1}{4Dt'} \right)} I_0 \left(\frac{rr'}{2Dt'} \right) dr' \quad (1.12)$$

La segunda integral es una integral de Watson [8]

$$\int_0^{\infty} J_0(ar') e^{-pr'^2} r' dr' = \frac{1}{2p^2} e^{-\frac{a^2}{4p^2}}, \text{ donde } I_0(-iar') = J_0(ar') \quad (1.13)$$

Donde a y p^2 son las siguientes.

$$a = \frac{jr}{2Dt'}, \quad p^2 = \left[\frac{2}{\omega_e^2} + \frac{1}{4Dt'} \right] \quad (1.14)$$

Sustituyendo la ecuación 2.13 en la ecuación 2.12 obtenemos.

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e AD}{\pi k} \int_0^t \frac{1}{\omega_e^2 + 8Dt'} \exp \left(-\frac{2r^2}{\omega_e^2 + 8Dt'} \right) dt' \quad (1.15)$$

Usando la sustitución.

$$t_c = \frac{\omega_e^2}{4D} \quad (1.16)$$

Donde t_c es llamado el tiempo critico.

Finalmente se obtiene la variación $\Delta T(r, t)$ de la temperatura en la muestra, inducida por el láser de excitación, la cual puede ser expresada como.

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A}{\pi c \rho \omega_e^2} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left(-\frac{2r^2/\omega_e^2}{1 + 2t'/t_c} \right) dt' \quad (1.17)$$

2.3.4 Determinación del gradiente del índice de refracción (dn/dT) inducido por el gradiente de temperatura y corrimiento de fase del haz de prueba

La variación del índice de refracción de la muestra con la temperatura se describe como.

$$n(r,t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r,t) \quad (1.18)$$

Para una muestra homogénea la longitud del camino óptico $s(r,t)$ es función de la temperatura T .

$$s(T) = n(T)\ell(T) \quad (1.19)$$

La variación de la longitud del camino óptico en la muestra se observa en la siguiente figura.

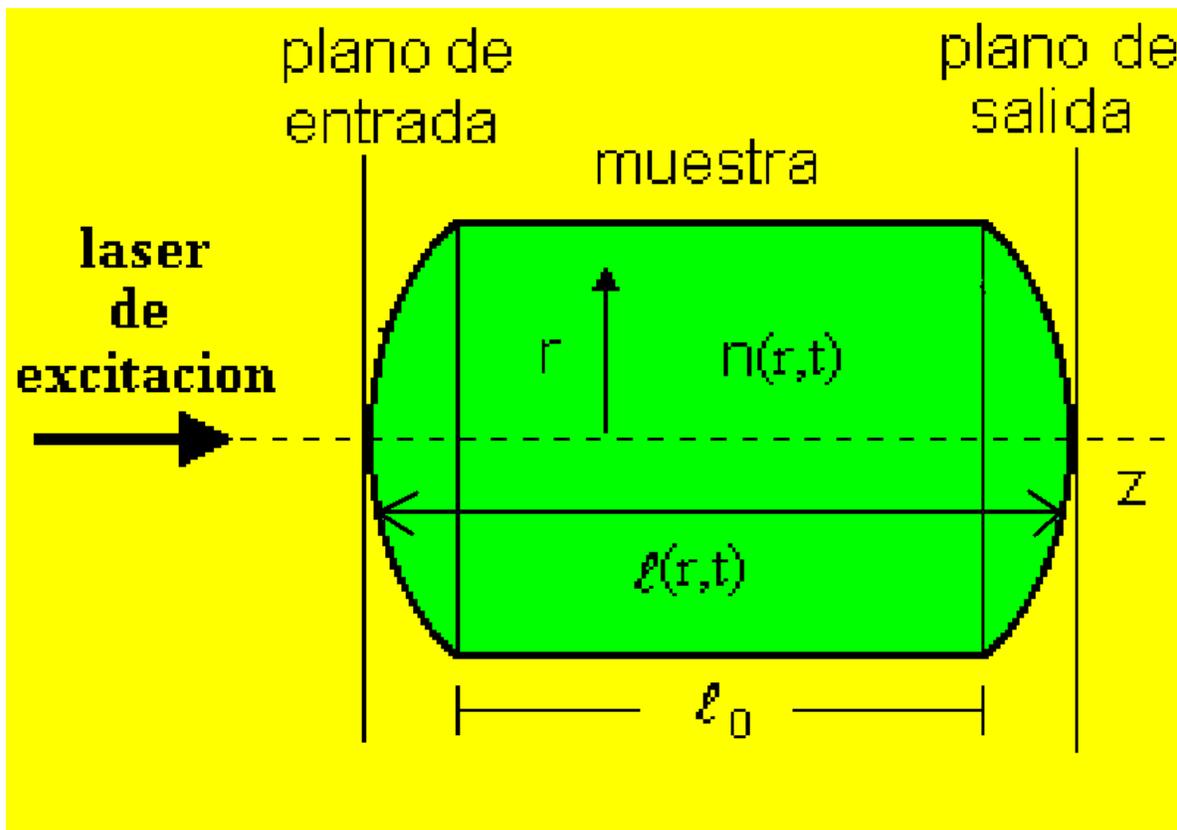


Figura 1.15 Corrimiento de fase

La variación relativa del camino óptico entre los planos de incidencia y de salida después de la absorción de la energía del láser de excitación con respecto a los ejes.

$$\Delta s(r, t) = n(r, t)\ell(r, t) + [\Delta\ell(0, t) - \Delta\ell(r, t)] - n(r, t)\ell(r, t) \quad (1.20)$$

Donde $\Delta\ell(0, t) - \Delta\ell(r, t)$ es el camino óptico a través del aire en (r, t) , también tenemos la siguiente ecuación.

$$\Delta\ell(r, t) = \left(\frac{\partial\ell}{\partial T} \right)_{T_0} \Delta T(r, t) \quad (1.21)$$

Expandiendo en serie de Taylor tenemos.

$$\Delta s(r, t) = \ell_0 \left[\frac{n_0 - 1}{\ell_0} \left(\frac{\partial\ell}{\partial T} \right)_{T_0} + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_0} \right] [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)] \quad (1.22)$$

Donde ℓ_0 es el espesor de la muestra y n_0 es el índice de refracción a la temperatura inicial T_0 , de esta ecuación se obtiene.

$$\frac{ds}{dT} = \frac{n_0 - 1}{\ell_0} \left(\frac{\partial\ell}{\partial T} \right)_{T_0} + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_0} \quad (1.23)$$

Donde ds/dt es el coeficiente de temperatura de la longitud del camino óptico.

Al propagarse el haz de prueba a través de la lente térmica se produce una distorsión en el frente de onda.

Esta distorsión puede ser expresada como un corrimiento de fase adicional Φ , la cual también puede ser asociada con la variación en la longitud del camino óptico con respecto a los ejes.

Sustituyendo la ecuación (2.23) en la ecuación (2.22) tenemos.

$$\frac{\Phi\lambda_p}{2\pi} = \Delta s(r, t) = \ell_0 \frac{ds}{dT} [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)] \quad (1.24)$$

Despejando Φ tenemos.

$$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda_p} \ell_0 \frac{ds}{dT} [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)] \quad (1.25)$$

Sustituyendo la ecuación (2.17) en la ecuación anterior tenemos

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \left\{ \frac{1}{1+2t'/t_c} \left[1 - \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_e^2}{1+2t'/t_c} \right) \right] \right\} dt' \quad (1.26)$$

Donde.

$$\theta = -\frac{P_e A_e \ell_0}{k \lambda_p} \frac{ds}{dT} \quad (1.27)$$

La amplitud compleja de la componente eléctrica de la onda electromagnética del haz de prueba en el frente de la muestra se expresa como [5].

$$U_p(r, Z_1) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp\left[-j \frac{\pi}{\lambda_p} \left(2Z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}} \right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2} \right] \quad (1.28)$$

Donde ω_{1p} es el radio del haz de prueba en medio de la muestra tomado a la distancia Z_1 del origen ubicado en la cintura de dicho haz, como se observa en la figura 2.12.

R_{1p} es el radio de curvatura del haz de prueba en medio de la muestra cuando $Z = Z_1$, como se observa en la figura 2.11.

El haz de prueba saliendo de la muestra tiene un corrimiento de fase adicional Φ .

$$U_p(r, Z_1) = B \exp\left[-\left(j \frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{R_{1p}} + \Phi \right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2} \right] \quad (1.29)$$

Donde.

$$B = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp\left(-j \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_1 \right) \quad (1.30)$$

En la siguiente figura se observa este corrimiento de fase.

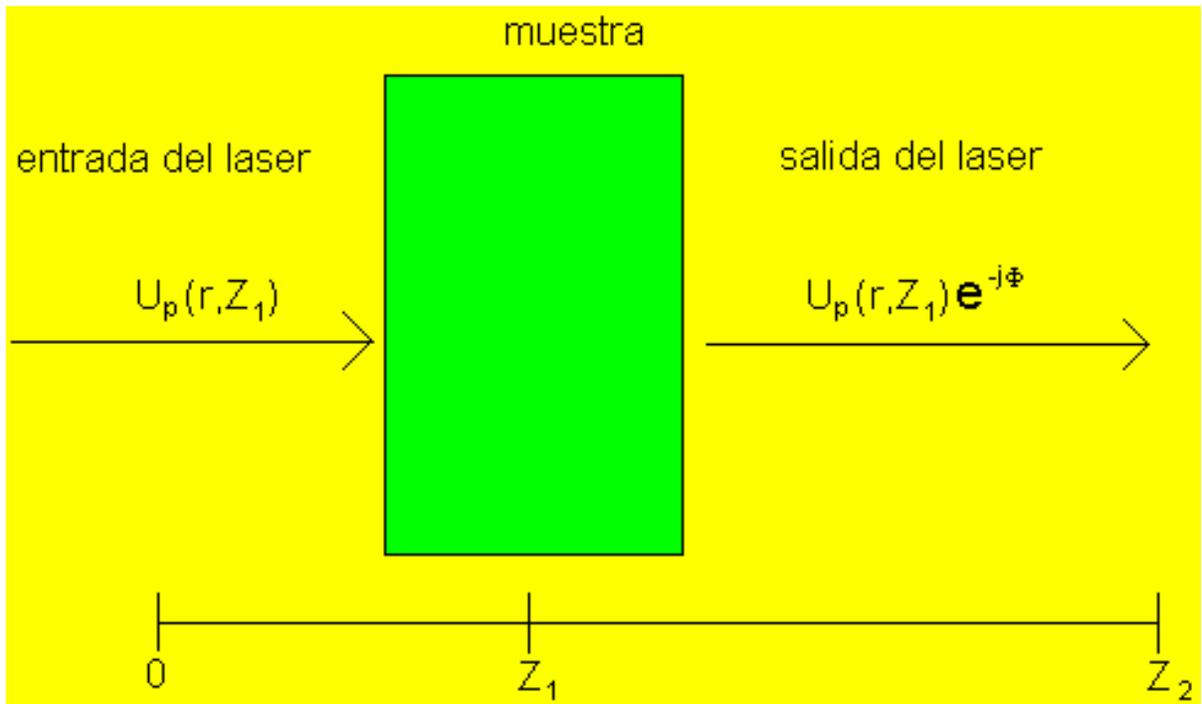


Figura 1.16 Corrimiento de fase.

2.3.5 Determinación de la intensidad del campo eléctrico del láser de prueba en el detector

Cuando el haz de prueba sale de la muestra se propaga en dirección al detector y puede ser tratado utilizando la teoría de difracción de Fresnel.

Considerando el centro del haz de prueba en el detector, la amplitud compleja, y usando coordenadas cilíndricas, tenemos [5]. **Anexo (Teoría de Fresnel)**

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = \frac{j2\pi}{\lambda_p Z_2} \exp\left(-j\frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2\right) \int_0^\infty U_p(r, Z_1) \exp\left(-j\frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{Z_2}\right) r dr \quad (1.31)$$

Haciendo

$$g = \left(\frac{r}{\omega_{1p}^2}\right) \quad \text{y} \quad C = B \frac{j2\pi}{\lambda_p Z_2} \exp\left(-j\frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2\right) \quad (1.32)$$

Obtenemos.

$$U_p(z_1 + z_2, t) = C \int_0^\infty \exp \left\{ -g - j \left[\frac{\pi}{\lambda_p} \left(\frac{\omega_{1p}^2}{R_{1p}} + \frac{\omega_{1p}^2}{z_2} \right) g + \Phi \right] \right\} dg \quad (1.33)$$

En la siguiente figura se observa el comportamiento del haz de prueba al llegar al detector.

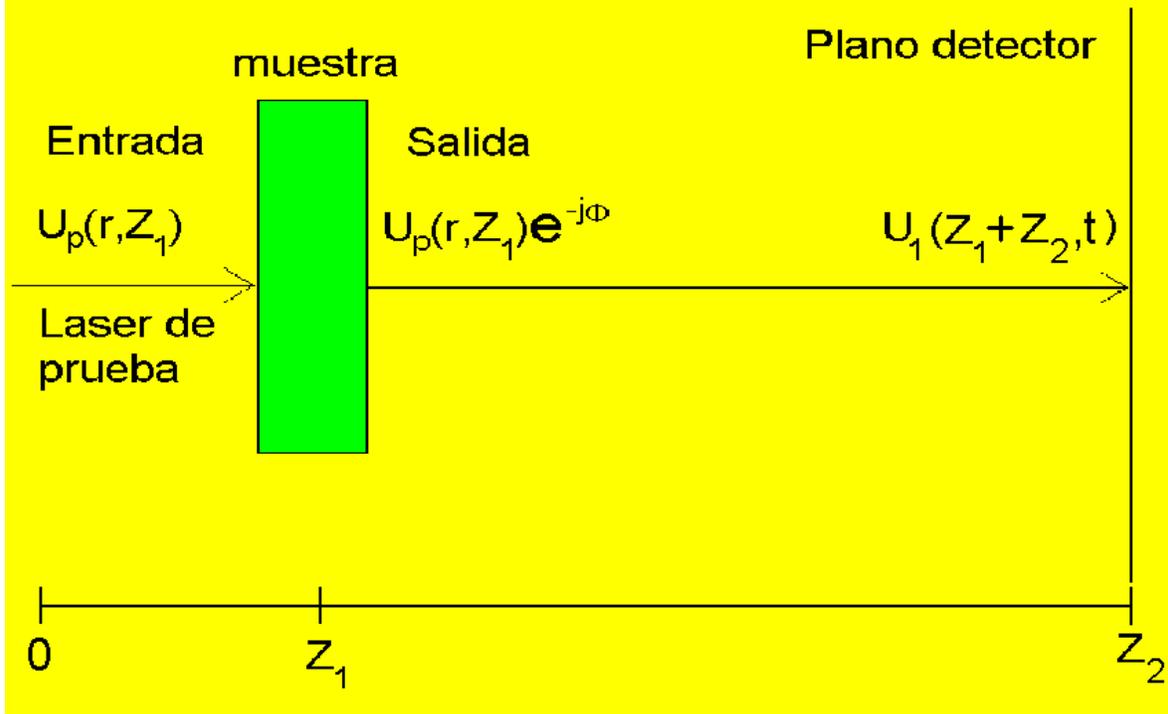


Figura 1.17 Difracción de Fresnel.

De las ecuaciones (2.4 y 2.6) obtenemos ω_{1p} y R_{1p}

$$\omega_{1p}^2 = \omega_{0p}^2 \left[1 + \left(\frac{z}{Z_c} \right)^2 \right] \quad \text{y} \quad R_{1p} = (z_1 + Z_c^2)/z_1 \quad (1.34)$$

Donde:

$$Z_c = \frac{\pi \omega_{0p}^2}{\lambda_p} \quad (1.35)$$

Por lo tanto obtenemos:

$$\frac{\pi}{\lambda_p} \omega_{1p}^2 \left(\frac{1}{R_{1p}} + \frac{1}{z_2} \right) = \frac{z_1}{Z_c} + \frac{Z_c}{z_2} \left[1 + \left(\frac{z_1}{z_2} \right)^2 \right] = V' + \frac{Z_c}{z_2} (V'^2 + 1) = V \quad (1.36)$$

Donde:

$$V' = \frac{Z_1}{Z_c}, \text{ cuando } Z_2 \gg Z_c, \text{ entonces } V \approx V' \quad (1.37)$$

Sustituyendo la ecuación (2.36) en la ecuación (2.33).

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^{\infty} \exp[-(1 + jV)g] e^{-j\Phi} dg \quad (1.38)$$

Donde:

$$\Phi \gg 1, \text{ por lo tanto } \exp(-j\Phi) \approx 1 - j\Phi \quad (1.39)$$

La ecuación (2.38) nos queda:

$$U_1(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^{\infty} (1 - j\Phi) \exp[-(1 + jV)g] dg \quad (1.40)$$

Haciendo

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_e} \right)^2 \quad (1.41)$$

Sustituyendo la ecuación (2.41) en la ecuación (2.26).

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left[1 - \exp\left(-\frac{2mg}{1 + 2t'/t_c}\right) \right] dt' \quad (1.42)$$

Sustituyendo la ecuación 2.42 dentro de la 2.40 e integrando sobre g y luego el resultado obtenido lo integramos sobre t', posteriormente de este resultado se obtiene la intensidad del láser. $I(t) = |U_1(Z_1 + Z_2, t)|^2$.

Falta ver las notas de portugués a Shen

$$I(t) = I(0) \left\{ \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{\left[(1+2m)^2 + V^2 \right] t_c / 2t + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 + \left[\frac{\theta}{4} \ln \left(\frac{\left[1 + 2m / (1 + 2t/t_c) \right]^2 + V^2}{(1+2m)^2 + V^2} \right) \right] \right\} \quad (1.43)$$

donde $I(0) = \left| \frac{c}{1 + jV} \right|^2$

Donde tenemos que:

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_e} \right)^2 ; \quad V = \frac{Z_1}{Z_c}, \text{ cuando } Z_2 \gg Z_c ; \quad t_c = \frac{\omega_e^2}{4D} \text{ y } \theta = - \frac{P_e A e^{\ell} \theta}{k \lambda_p} \frac{ds}{dT}$$

Esta ecuación se aproxima a:

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{\left[(1+2m)^2 + V^2 \right] t_c / 2t + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \quad (1.44)$$

2.4 Bibliografía

1. Stephen E. Bialkowski, *Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis*, John Wiley & Sons, Inc., New York, U.S.A. 1996.
2. (laser)
3. J.P. Gordon, R.C.C. Leite, R.S. Moore, S.P.S. Porto, and J.R. Whinnery, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 3-8.
4. C. Hu, and J.R. Whinnery, *Appl. Opt.* 12 (1973) 72.
5. J. Shen, R.D. Lowe, and R.D. Snook, *Chem. Phys.* 165, 385 (1991).
6. Scott Christensen, Henry C. Kapteyn, Margaret M. Mumane, and Sterling Backus, *Review of Scientific Instruments*, 73(2002) No.5
7. (intensidad y geometria del laser)
8. (Watson)

Capítulo 3

Construcción y Montaje del Sistema de la Lente Térmica

3.1 Descripción de la construcción

Para diseñar y construir el sistema del conjunto experimental de la L.T. se llevó a cabo el siguiente orden:

1.- Montaje Mecánico

- a) Se diseñaron y se construyeron los siguientes accesorios:
Bases.- consisten en placas planas construidas de latón y pintadas con un baño térmico, para evitar reflexiones de la luz láser.
- b) Mesas: mesas pequeñas de aluminio y acero inoxidable para sustentar los lasers.
- c) Sujetadores: estos sujetadores fueron de latón pintados con un baño térmico, estos sirven para fijar las bases planas del inciso a).
- d) Porta bases de aluminio para soportar los espejos y lentes de nuestro sistema.

2.-Montaje Óptico

- a) Se hicieron espejos de alta reflexión para el visible. Películas finas de aluminio crecidas en substratos de vidrio por evaporación. La planicidad de tales filmes fue de $\lambda/4$.
- b) A través de los espejos se llevó a cabo el alineamiento del conjunto de los lasers y lentes.

Mejorarla

El alineamiento óptico ver figura 3.1 se hizo utilizando una regla, escuadras y transportador, primero se hizo un alineamiento y fijación del láser de prueba de He-Ne, este haz se alinea a una determinada altura fija con respecto al haz del láser de excitación (Ar^+), posteriormente se hicieron coincidir los dos haces colinealmente ensentidos opuestos en una placa de vidrio (el ángulo entre los dos haces fue 1.5°); finalmente se uso un espejo de ajuste x,y para hacer ajustes finos y correcciones de alineamiento, posteriormente se colocaron una lente de 25 cm de foco para el láser de prueba y enseguida se enfoco, una segunda lente de 10 cm para el láser de excitación; para lograr el alineamiento colineal perfecto para nuestros experimentos.

3.2 Diseño y construcción de circuitos electrónicos

La generación y utilización de pulsos de luz largos o cortos constituye un campo muy importante en las técnicas fototérmicas [1]. Hoy en día existe un gran número de dispositivos para cortar la luz entre ellos están el obturador, chopper y Q-Switching etc., que producen pulsos luminosos del orden de KHz y actualmente con sistemas más complejos llegan al orden de 100 fs (femtosegundos) y 1 ps (picosegundos) [2].

Debido a la falta de componentes para recuperar un obturador comercial se ideó un circuito alternativo con duración de 10 a 1000 ms. El circuito consiste en crear pulsos cortos mediante un obturador electromecánico de la marca Oriol modelo 76993. Se hace accionar este obturador automáticamente o manualmente. Una muestra líquida se expone al pulso generado produciéndose un gradiente térmico por medio de un láser de excitación o sea un láser de Ar^+ . A través de un láser de prueba incidiendo en esta región, es posible obtener el camino óptico del láser de prueba de He-Ne y por lo tanto detectar este atraso de fase por medio de un detector, esta señal de voltaje se registra a través de un osciloscopio y después es llevada a una computadora donde se registran y procesan los datos [3,4].

En las siguientes figuras se muestra el montaje experimental de la lente térmica y varias fotografías en diferentes ángulos del montaje, en estas fotos se observa la mesa óptica, el control del obturador, el obturador, los dos láseres, el fotodetector, el osciloscopio, la computadora, las lentes y los espejos para dirigir los haces de los láseres y finalmente se

observa la muestra entre las dos lente y los dos lasers, la cual nos permite por medio del fotodiodo observar la señal en el osciloscopio.

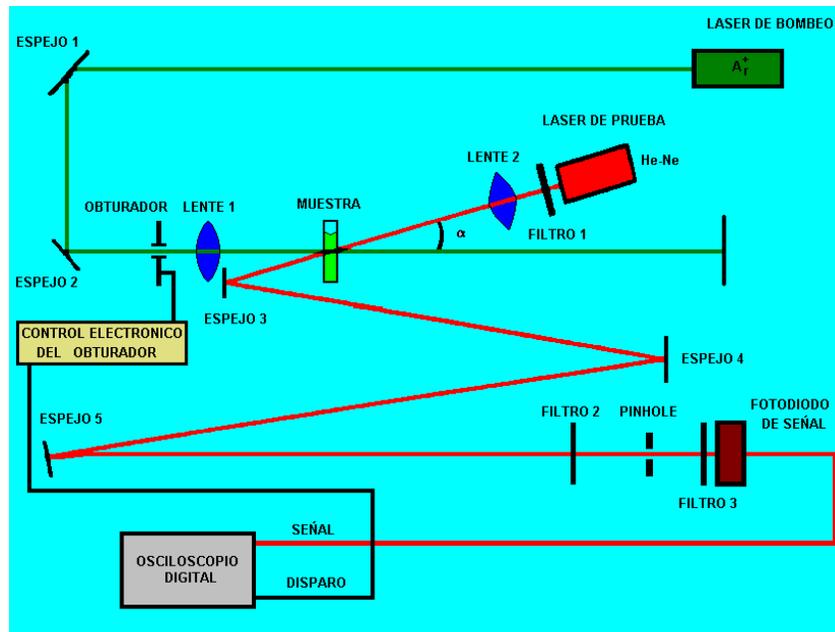


Figura 0.1 Diagrama del montaje experimental de la lente térmica.

En las siguientes figuras se muestran las fotografías del montaje experimental de la lente térmica.

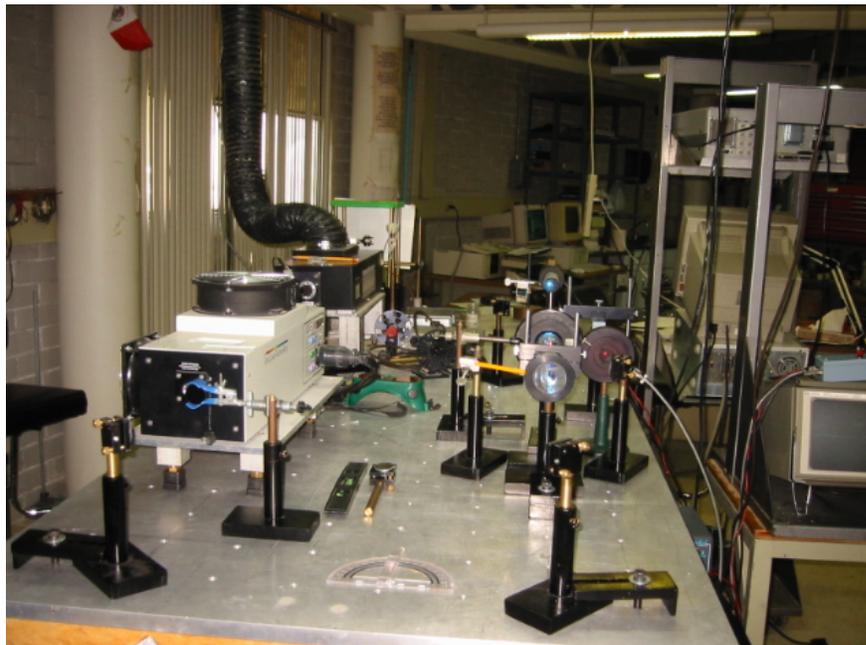


Figura 0.2 Fotografía del montaje experimental de la lente térmica.

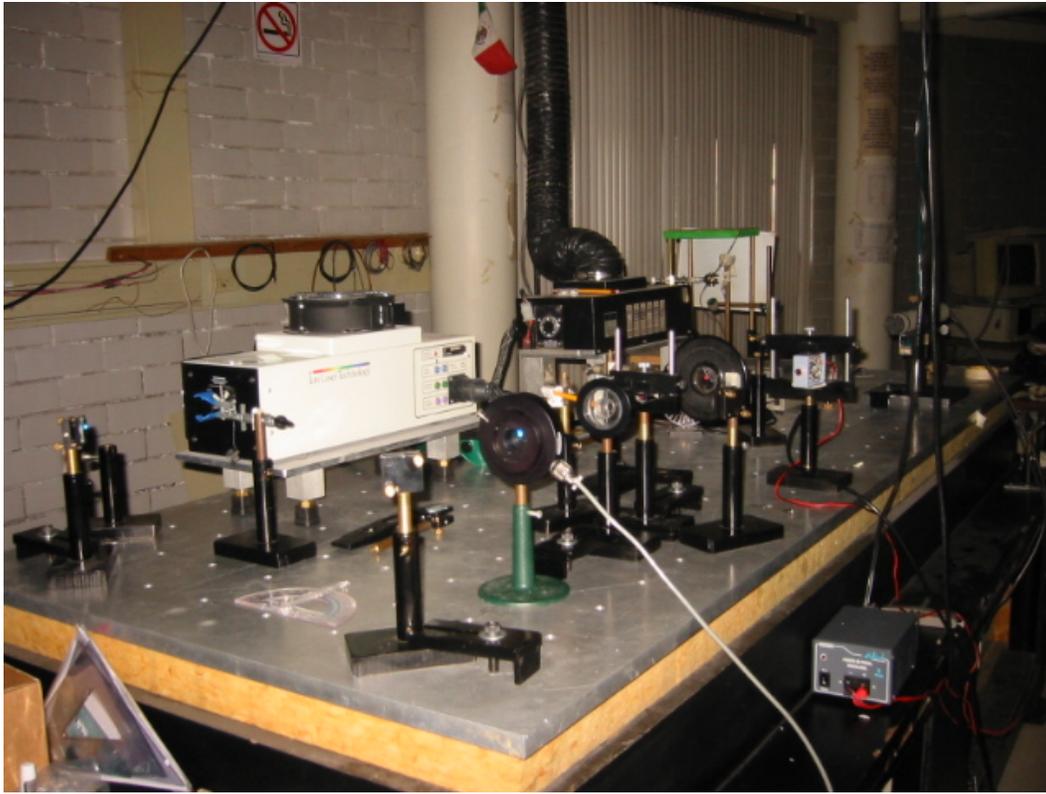


Figura 0.3 *Fotografía del montaje experimental de la lente térmica.*



Figura 0.4 *Fotografía del montaje experimental de la lente térmica.*

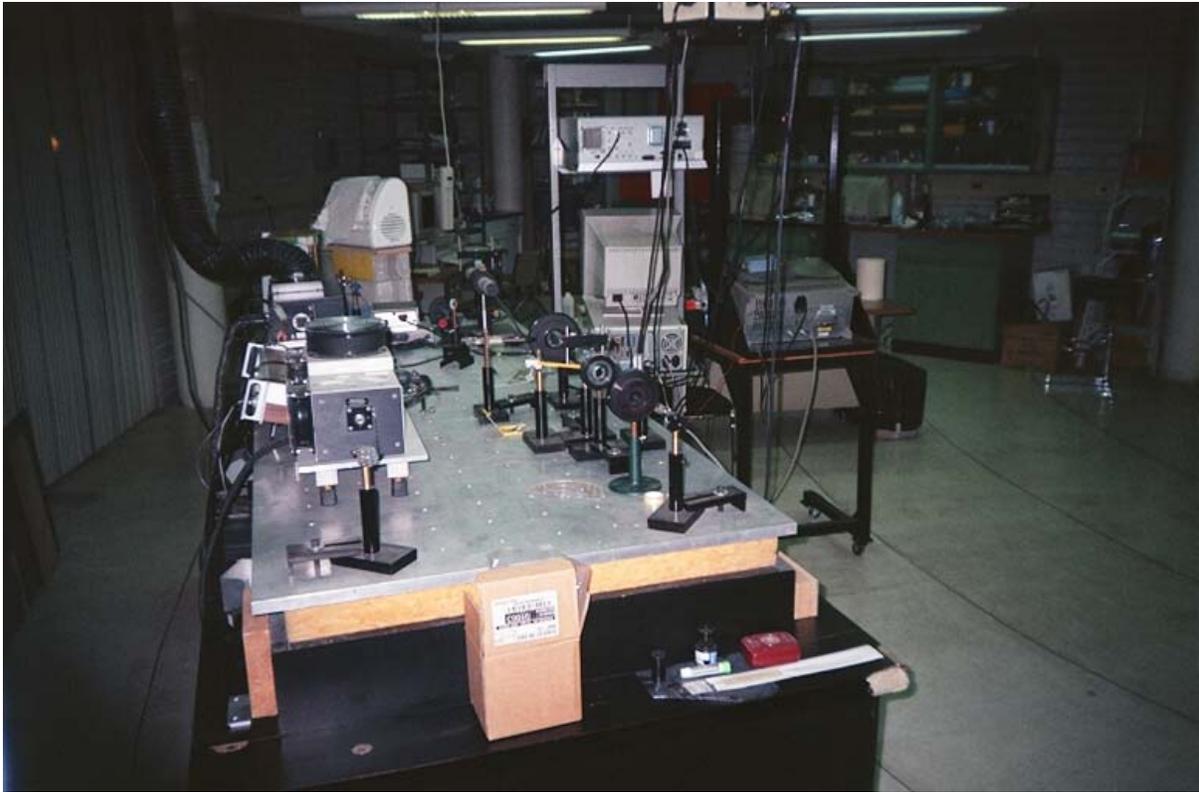


Figura 0.5 *Fotografía del montaje experimental de la lente térmica.*

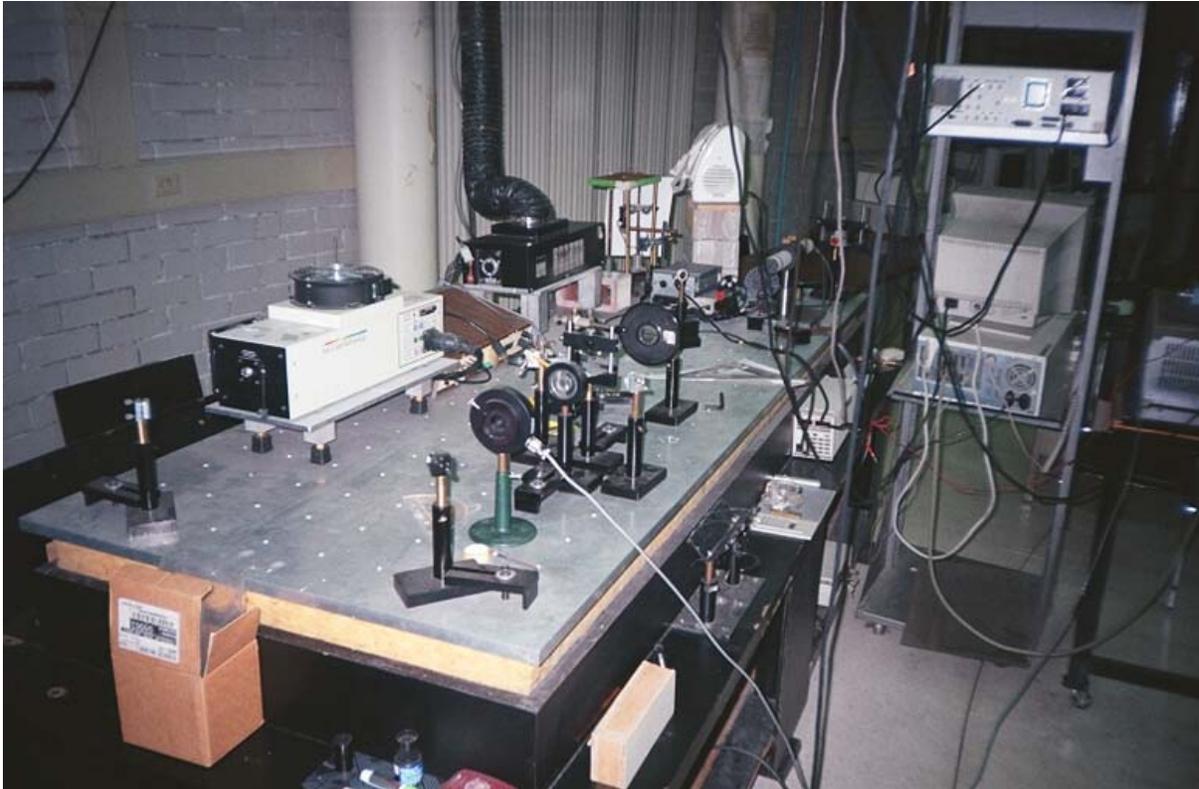


Figura 0.6 *Fotografía del montaje experimental de la lente térmica.*

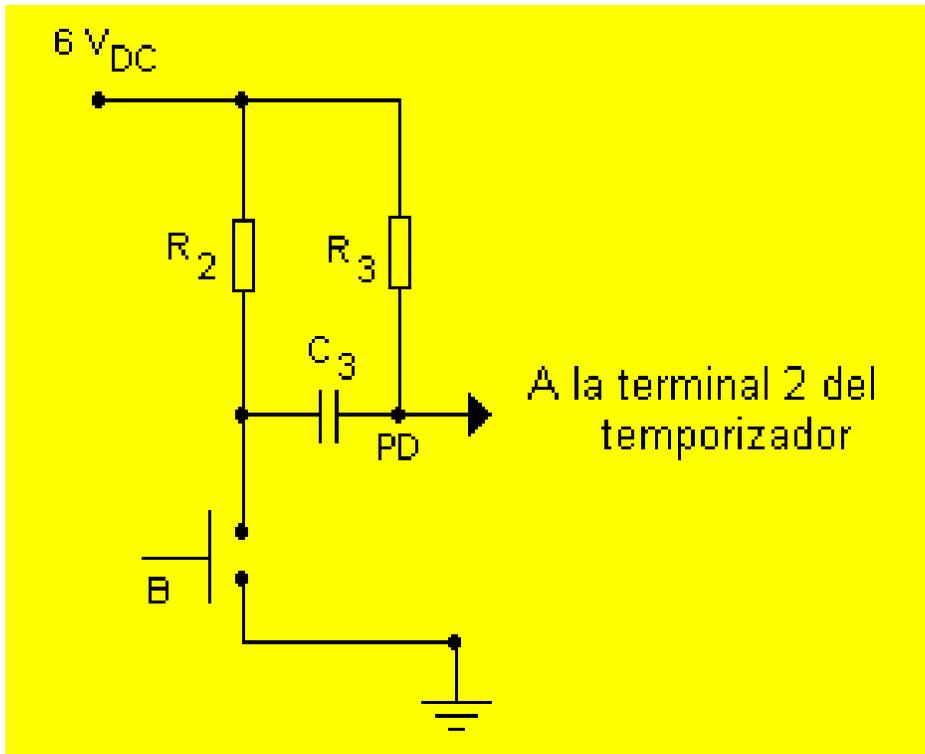


Figura 0.8 Circuito pulsador para generar el pulso de disparo para el monoestable y para el osciloscopio.

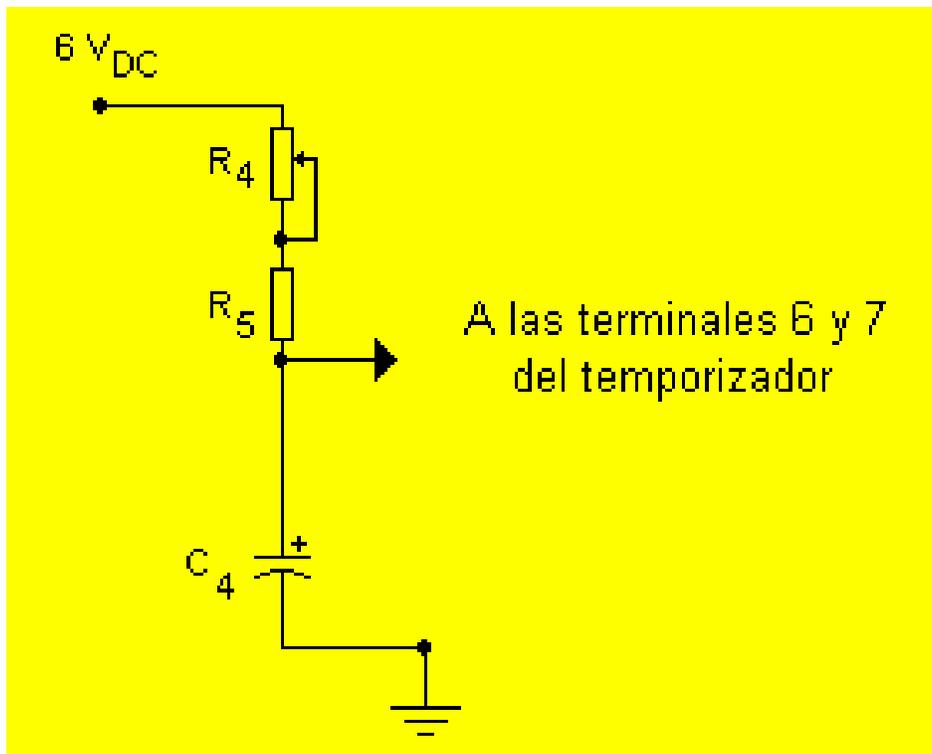


Figura 0.9 Circuito que varía el ancho del pulso de salida.

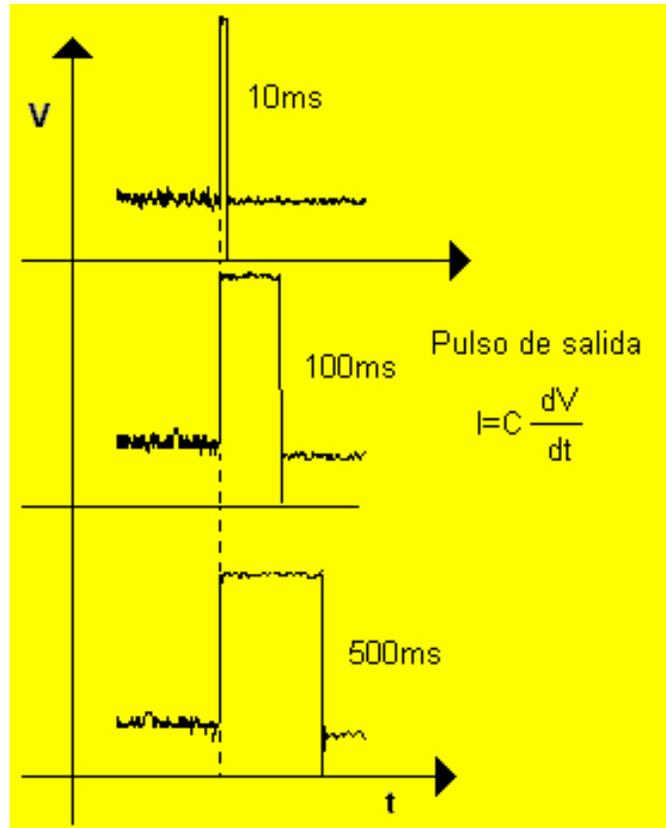


Figura 0.10 Variación del ancho del pulso de salida.

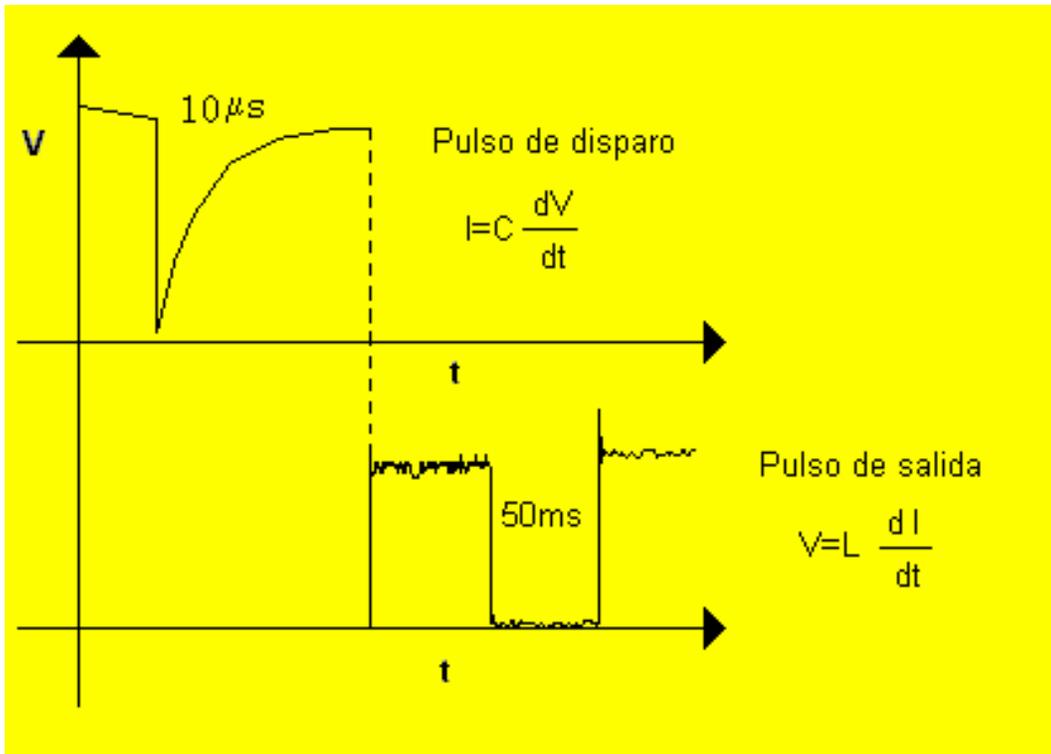


Figura 0.11 Diagrama de tiempos.

En la figura 3.7 mostramos el circuito electrónico alternativo en detalle para el control del obturador. El diseño es diferente al circuito del controlador del obturador marca Oriol modelo 76993 [6]. En cuanto a la electrónica se utiliza un circuito con un integrado modelo LM 555 (U_2), en la configuración monoestable que se dispara con una espiga de voltaje, la cual entra a través de la terminal 2, generada por la resistencia R_3 y el capacitor C_3 que se carga cuando se oprime un pulsador como se muestra en la figura 3.8; En la salida del monoestable obtenemos un pulso que podemos variar por medio de un potenciómetro R_4 mostrado en la figura 3.9; de esta salida obtenemos un pulso de 5.5 Volts con un intervalo temporal que puede variar de 10 a 1000ms. Este pulso se envía a través de un optoacoplador 4N33 (U_3) y un transistor mostrado figura 3.7, lo cual asegura que no halla interferencia con otros equipos al momento de accionarlo. El temporizador está en una configuración monoestable debido al arreglo en serie R_4 (potenciómetro), R_5 y C_4 a través de las terminales 6 y 7 ver figura 3.9. La salida del temporizador a través de la terminal 3 es un pulso cuya duración la determina el potenciómetro R_4 . Podemos hacer barridos temporales de 10, 100, 500, 1000 ms como se muestra en la figura 3.10, con frecuencia de 1 Hz o menos, dependiendo del experimento y de la muestra [7-10].

Es importante tener en cuenta que el pulso de salida es cuadrado, con un voltaje de señal de 5.5 V. El pulso de salida invertido que sale del colector del transistor (T) sirve para activar la bobina del obturador (OB) como se muestra en la figura 3.7. La corriente en la bobina del obturador es de 380 mA, la cual fue medida con un voltímetro. La función del diodo de emisor de luz (LD_2), es mantenido encendido mientras el obturador está abierto, para indicarnos la duración del pulso como se muestra en la figura 3.7, los pulsos obtenidos del láser de Argón, operan a 514 nm y potencia de 40 mW, son producidas con un tiempo de 1s o menos.

Finalmente en la figura 3.11 se muestra un diagrama de tiempos que nos indica el retraso temporal a través del circuito electrónico para la generación del pulso, desde que se genera la espiga hasta que se obtiene el pulso invertido con el que se acciona el obturador.

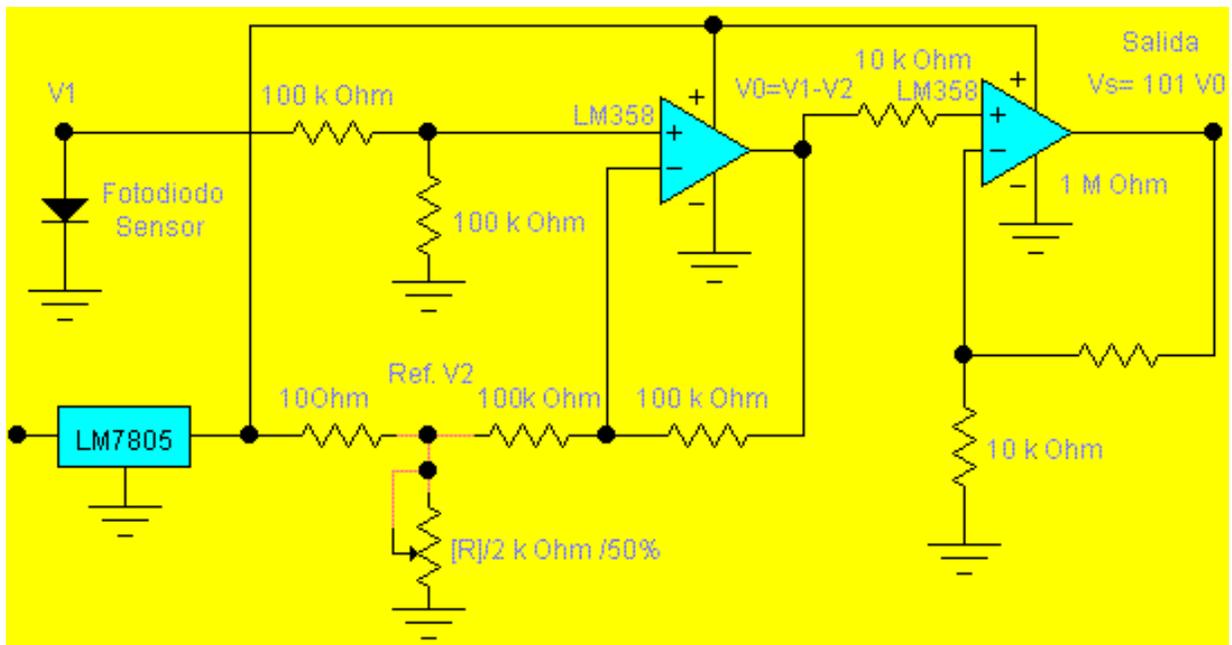


Figura 0.12 Diagrama del circuito electrónico del amplificador de la señal del fotodiodo detector.

La señal del detector es generalmente muy débil, por lo que se necesita amplificar para obtener un buen nivel de salida. Dado que el ruido es también un problema, entonces se diseñó y construyó un circuito amplificador operacional dual LM532 de baja potencia para amplificar la señal y eliminar ruido. Este dispositivo permite una amplificación mas elevada y por tanto una mejor relación de señal-ruido. Por medio de un interruptor se puede controlar la salida del pulso a una cierta intensidad y enviar un voltaje proporcional a la foto-corriente generada que es enviada a un osciloscopio para su visualización junto con una señal de disparo. La Figura 3.12 muestra el diagrama del circuito amplificador empleado. El fotodiodo es de Si-Ge, dispositivo comercial modelo MRD500, detecta fotones de 632.8 nm (en el pico de sensibilidad máxima) de luz infrarroja y roja.

En la siguiente figura se muestra la fotografía del circuito electrónico del controlador del obturador y del amplificador de la señal del fotodiodo.

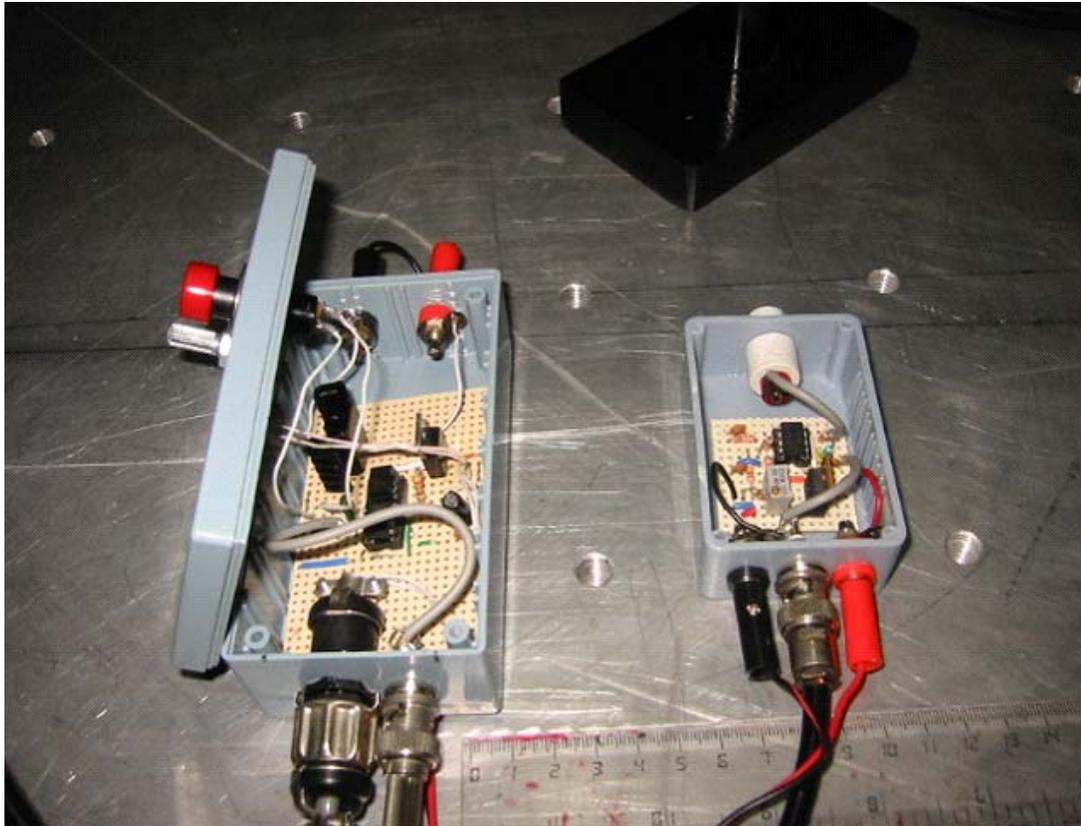


Figura 0.13 Circuito electrónico del controlador del obturador y del amplificador de la señal del fotodiodo.

3.3 Hardware y Software

Automatización.

Se hace por medio de una tarjeta que sirve de interfase para conectar el osciloscopio con la computadora y así capturar los datos por medio de este sistema automatizado de adquisición.

Transferencia de imágenes y datos.

En la computadora esta instalado un software que es un paquete llamado Scopelnk.exe que transforma los datos digitales del osciloscopio en archivos de datos e imágenes.

Los archivos de datos son procesados posteriormente con un paquete llamado Microcal

Origin de elaboración de gráficos y estadísticas científicas para ajustar y analizar las medidas experimentales por medio del modelo teórico matemático de la lente térmica.

Imagen del osciloscopio observada con el paquete Scopelink

Imagen de la pantalla del paquete Scopelink y descripción.

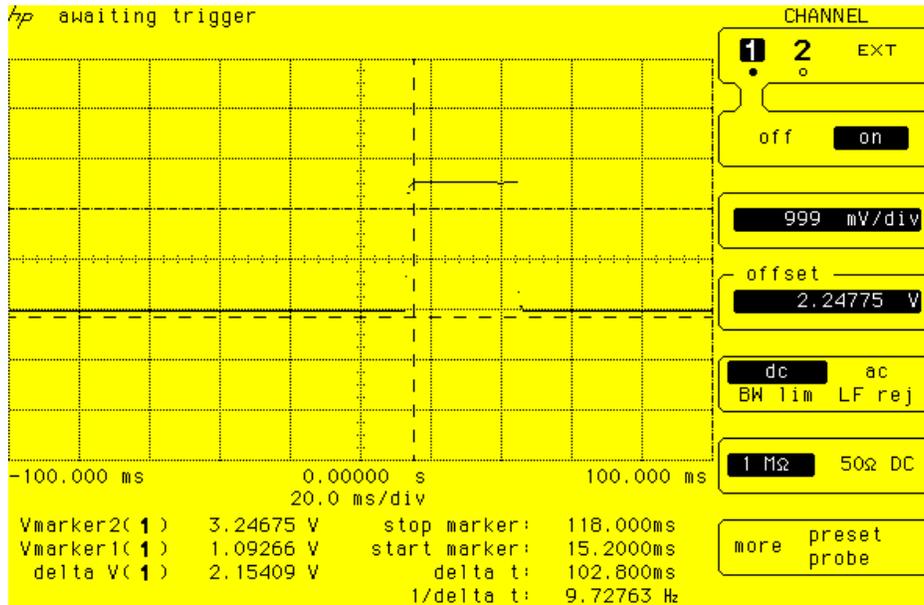


Figura 0.14 Imagen del osciloscopio.

Imagen del osciloscopio observada con Microcal Origin

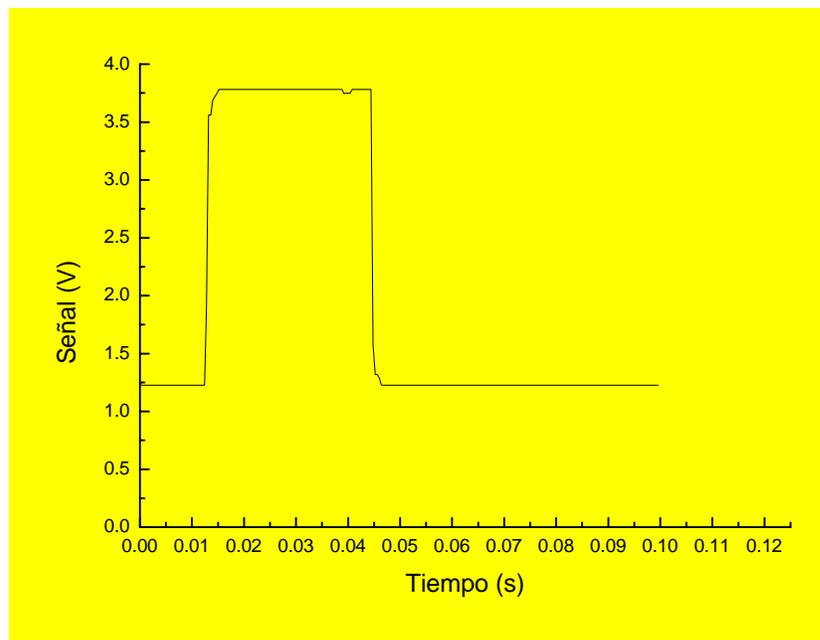


Figura 0.15 Obtención de los datos en Microcal Origin.

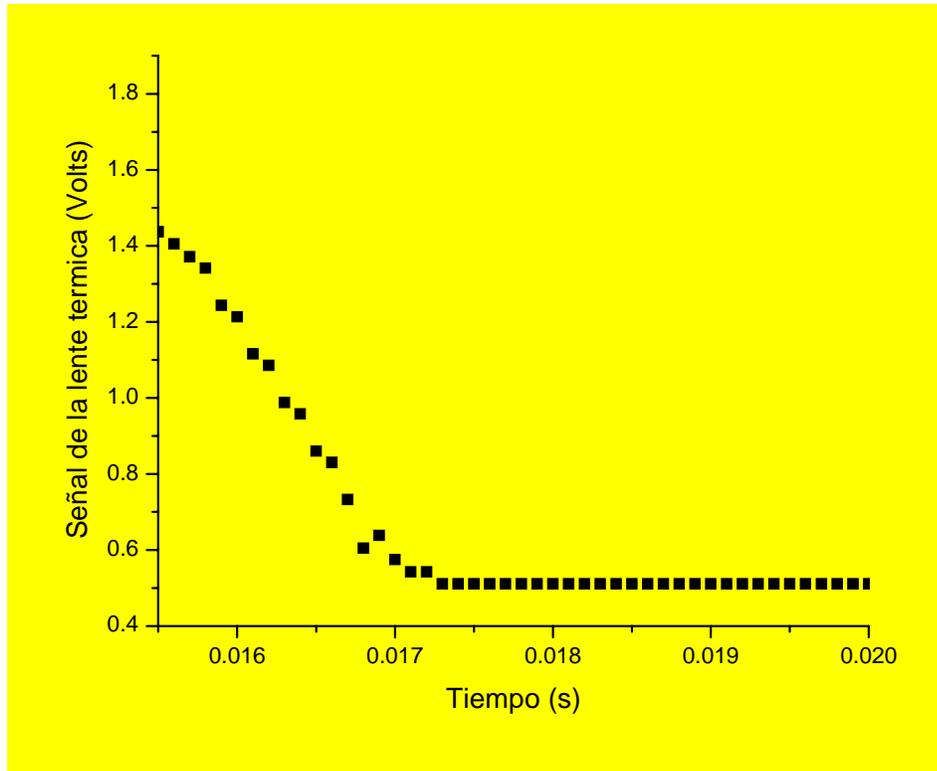


Figura 0.16 Señal observada en el osciloscopio para el aceite de oliva.

3.4 Descripción del experimento de la lente térmica

Para la realización de los experimentos de la espectroscopia de L.T. utilizamos el arreglo experimental en el modo desacoplado representado en la figura 3.1.

Los láseres utilizados fueron:

1. Argón; Ion Láser Technology, modelo 5500 ACM-01, utilizado como láser de excitación, con una potencia de 40 mW y una longitud de onda de 632.8 nm
2. He-Ne, unifase, como láser de prueba; con una potencia de 4 mW y una longitud de onda de 514.5 nm.

Utilizamos para los experimentos fotodiodos que poseen respuesta lineal para la variación de la intensidad de la luz y con tiempos de respuesta en la escala de ms descritos anteriormente. El osciloscopio utilizado fue de la marca Hewlett-Packard, modelo 54502A, 400 MHz, equipado con memoria para almacenamiento de datos. El fotodiodo conectado al

osciloscopio fue utilizado como mecanismo de disparo para iniciar la adquisición de los datos a partir del inicio de la formación de la L.T. mostrada en la figura 3.1.

Las lentes L1 y L2 son montadas en las bases para permitir un perfecto alineamiento de dos haces. Todo el sistema fue montado sobre una mesa óptica, tamaño aproximado de 1.5 m x 2m. La excitación del láser de excitación en la muestra fue controlada por el obturador descrito anteriormente, accionado por señales digitales provenientes de la puerta de comunicación paralela del microcomputador Pentium 133 MHz. El sistema de adquisición fue una tarjeta de comunicación del tipo GPIB (Zianthec patron IEE488) comandada por instrucciones de código, ejecutada en el ambiente grafico Windows. El láser de prueba, después de pasar por la muestra, fue desviado a través de los espejos M3-M5 para el fotodiodo conectado al sistema de adquisición de datos. Un diafragma con abertura de 2 mm fue colocado sobre el fotodiodo posibilitando analizar solamente el centro del haz del láser. El ángulo de inclinación del láser de prueba en la muestra fue aproximadamente de 1.5 grados con respecto al haz de excitación. Un filtro con banda pasante en 632.8 nm fue posicionado en la frente del fotodiodo 2, para impedir que la luz ambiente o la del láser de Argón contribuyan en la señal. Para los experimentos llevados a cabo en este trabajo seguiremos los siguientes pasos:

Inicialmente la muestra es posicionada en la cintura del láser de excitación que es de aproximadamente de 10 cm de la cintura del láser de prueba, conforme se muestra en la figura 2.12. En seguida a través del espejo M5 realizaremos el alineamiento del modo que el centro del láser de prueba pase por el diafragma, que se encuentra en la abertura del fotodiodo 2. Maximiza entonces la señal del detector, a través del ajuste del espejo M5. Durante este proceso del láser de excitación esta interrumpido a través de un antepaso posicionado antes del espejo M1. El próximo paso a seguir es permitir que el láser de excitación pase a través de la muestra. Para que se obtenga un perfecto alineamiento, la lente 1 es ajustada de modo que láser de excitación pase por el centro de láser de prueba. En esta fase pueden ocurrir dos situaciones: la muestra presenta ds/dT negativo, el láser de prueba se vuelve divergente al pasar por la lente térmica de la muestra y por lo tanto la señal en el fotodiodo 2 disminuye su señal; caso contrario la señal en este detector aumentará. Por lo tanto el proceso de alineamiento consiste siempre en minimizar la señal del láser de prueba después de pasar por LT. Cuando ds/dT sea negativo a minimizarlo si

ds/dT fuera positivo. Una vez obtenido el alineamiento, el experimento en el modo transitorio puede ser realizado automáticamente con el control electrónico del obturador. Al abrirlo la señal generada en el detector es almacenada en función del tiempo como una curva característica del tiempo de la formación de la LT es transferida hacia el computador. Otro procedimiento puede ser adoptado en la realización de la medida en el estado estacionario. Esta condición es obtenida considerando que $t=\infty$ en la ecuación (2.10). Experimentalmente la media en el estado estacionario es obtenida aproximadamente 15 ms después de la formación de la LT.

3.5 Calibración

Para determinar los parámetros geométricos de nuestro sistema se realizaron 3 métodos descritos a seguir.

1) Determinación de los parámetros geométricos del sistema usando un pinhole.

Mejorarla

Obtenida la curva experimental para el transiente de la lente térmica, haremos uso ahora de la ecuación 2.2, con la finalidad de obtener los parámetros físicos geométricos de la configuración experimental adoptada. En este procedimiento realizaremos la medición de las cinturas de haz y el radio del mismo, determinado a través de un experimento en el cual el pinhole (orificio) de aproximadamente $10\ \mu\text{m}$ de diámetro es posicionado al frente de un detector. De esta forma monitoreamos la intensidad del centro del haz del láser en diferentes posiciones a lo largo del eje Z conforme esta representado en al figura 3.17.

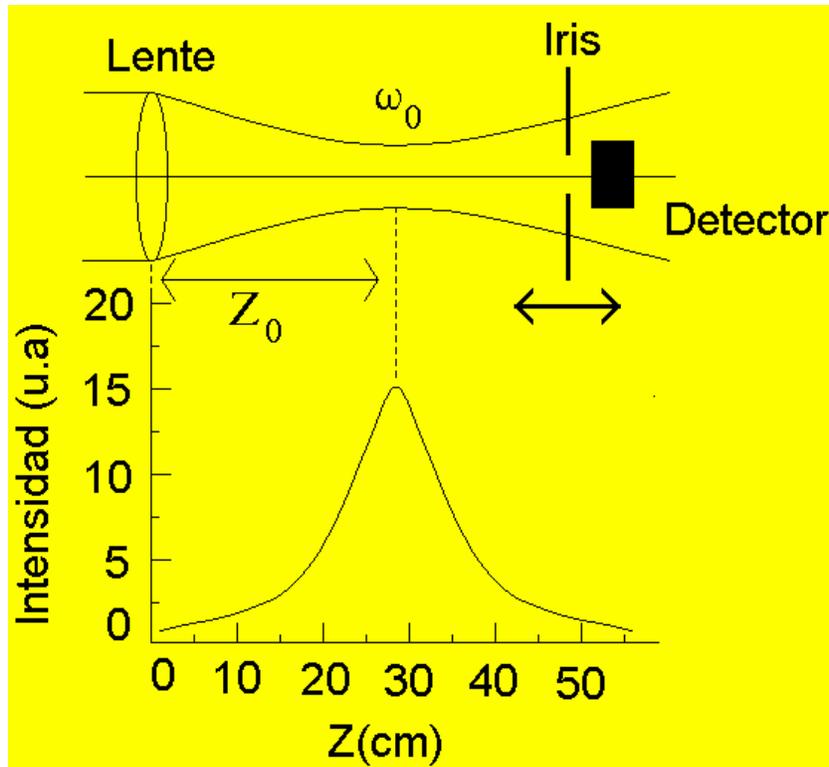


Figura 0.17 Gráfica del de la medición de la cintura del láser.

La intensidad de un láser Gaussiano, TEM₀₀ (modo fundamental) a lo largo del eje Z puede ser representado como:

$$I(r) = \frac{2P}{\pi\omega^2(z)} \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega^2(z)}\right) \quad (0.1)$$

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 [1 + (Z/Z_c)^2] \quad (0.2)$$

Para el radio del haz de la posición Z.

La potencia en el detector puede ser descrita como:

$$P_{\text{det}} = 2\pi \int_0^{\infty} I(r) r dr$$

Las ecuaciones anteriores, de la potencia del haz, ω_0 es el radio de la cintura ($z=0$) y r es la coordenada radial.

Como el pinhole tiene un diámetro mucho menor que el del haz láser, permite pasar solamente el centro del haz, permitiendo así que el detector describa un cambio en la intensidad en función de la posición a los largo del eje z.

$$P_{\text{det}}(z)=2P\delta^2/\omega^2(z) \quad [\delta \ll \omega^2(z)] \quad (0.3)$$

Donde delta es el radio del pinhole (orificio).

Sustituyendo Z por (Z-Z₀), y las ecuaciones 3.2 en 3.3 podemos escribir.

$$P_{\text{det}}(Z-Z_0)=2P\delta^2/\omega^2(Z-Z_0)$$

$$\text{y } \omega^2(Z-Z_0)=\omega_0^2[1+((Z-Z_0)/Z_c)^2] \quad (0.4)$$

$$P_{\text{det}}=(2P\delta^2)/[\omega^2(Z-Z_0)] \quad [\delta^2 \ll \omega^2(Z-Z_0)] \quad (0.5)$$

Usando la Ec. 3.4 en 3.5 tenemos:

$$P_{\text{det}}(Z-Z_0)=2P\delta^2/\omega_0^2(1+((Z-Z_0)/Z_c)^2) \quad (0.6)$$

Donde $2P\delta^2/\omega_0^2$ es una constante, la cual depende del haz láser usado en el experimento y del área de incidencia en el detector, Z₀ es la posición de la cintura del haz, ω₀ es el radio de la cintura del haz láser y Z_c es la distancia confocal del láser debido a la lente (colocada en Z=0 en este caso).

La ecuación 3.6 puede ser usada para realizar nuestro ajuste con los datos experimentales, obtenidos a lo largo del eje Z, esta ecuación nos ofrece los valores de Z₀, Z_c y $2P\delta^2/\omega_0^2$.

Encontramos la distancia confocal por:

$$Z_c=\pi\omega_0^2/\lambda$$

Donde λ es la longitud de onda del láser, y por lo tanto podemos determinar ω₀ (el radio del láser de excitación) y también los valores de m y V.

En la grafica 3.17 y en la tabla siguiente están relacionados los valores posibles de los parámetros geométricos utilizados en el experimento

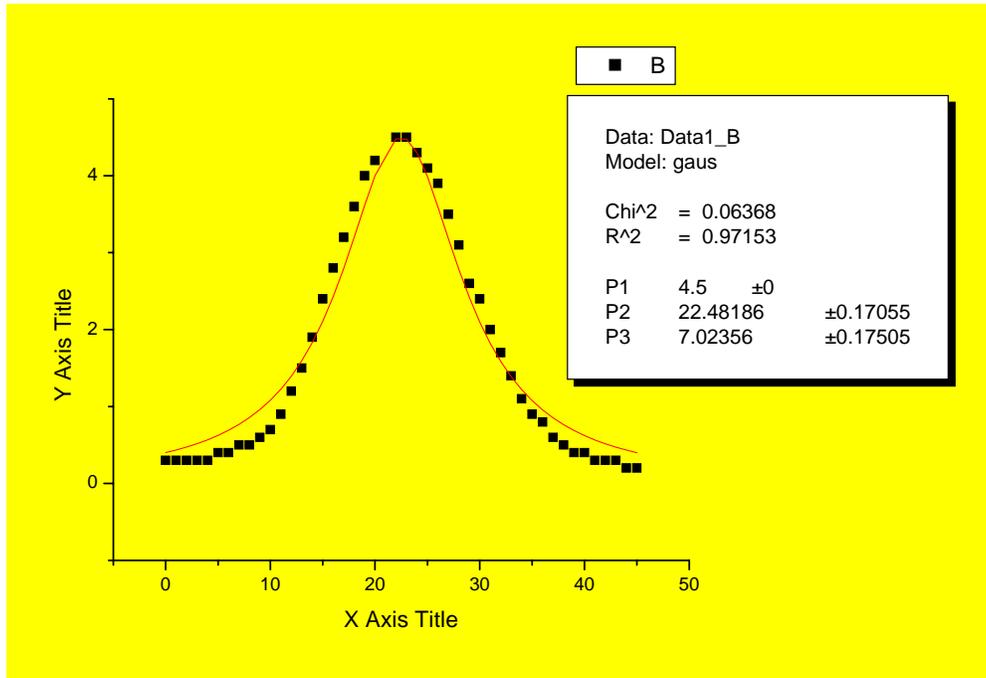


Figura 0.18 *Grafica ajuste experimental del desplazamiento a lo largo del eje Z del pinhole para la medición de la cintura del láser.*



Figura 0.19 *Fotografía del montaje experimental para la medición de la cintura del láser.*

Potencia del láser de excitación (P_e)	40 mW
Potencia del láser de prueba (P_p)	4 mW
Cintura del láser de excitación (ω_e)	$40 \pm 4 \mu\text{m}$
Cintura del láser de prueba (ω_{0p})	$160 \pm 7 \mu\text{m}$
Cintura del láser de prueba (ω_{0p})	$190 \pm 7 \mu\text{m}$
Distancia confocal del láser de excitación	-----
Distancia confocal del láser de prueba	-----
m	22.54
V	0.62
λ_e	514.5 nm
λ_p	632.8 nm

Tabla 3.1 parámetros geométricos utilizados en le experimento.

2) Calibración por muestra conocida

Una segunda calibración para conocer los parámetros termo-ópticas de la lente térmica consiste en usar una solución conocida, es decir, conociendo todas sus propiedades ópticas y térmicas del líquido conocido, podemos conocer los parámetros óptico-térmicos de otra muestra conocida. Para esto preparamos una solución estándar de Rhodamina 6G (3.47×10^{-3} moles) en una mezcla de metanol + etil glicol (8.5×10^{-7}) moles. La absorbancia de la solución estándar fue medida usando un espectrómetro UV/visible-3101PC (Shimadzu), con lo cual encontramos una absorbancia de 0.42284 cm^{-1} en 514.5 nm las constantes termoópticas del etil glicol fueron usadas para determinar los parámetros de ajuste t_c , θ [1], los valores termoópticos usados para el etil glicol fueron de $dn/dT=2.75 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $k=2.7 \times 10^{-3} \text{ J s}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, Estos valores están de acuerdo con nuestros resultados experimentales. La difusividad térmica en la literatura para el etil glicol es de $1.04 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. Este valor esta de acuerdo con $D=(1.08 \pm 0.05) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ obtenido de los valores de t_c determinado por el ajuste del transiente de la lente térmica. Ya verificado este valor de la difusividad térmica D

y conociendo t_c del ajuste podemos determinar el parámetro ω_e de $50\mu\text{m}$ que es muy parecido al determinado teóricamente. Otro parámetro óptico que podemos determinar por este método es el coeficiente de absorción óptica A conociendo θ , k y dn/dT de la formula 2.27 podemos determinar A . Este valor de A lo podemos verificar del espectro de absorción obtenido de la Rhodamina 6G, por lo tanto los dos valores del coeficiente de absorción pueden ser comparados. En la figura 3.18 mostramos el espectro de la absorbancia de una solución estándar de la Rhodamina 6g usando un espectrómetro 3101PC (Shimadzu). En la Fig. 3.19 mostramos el diagrama del transiente de la lente térmica obtenido para la mezcla Rodamina 6g + etil glicol + metanol.

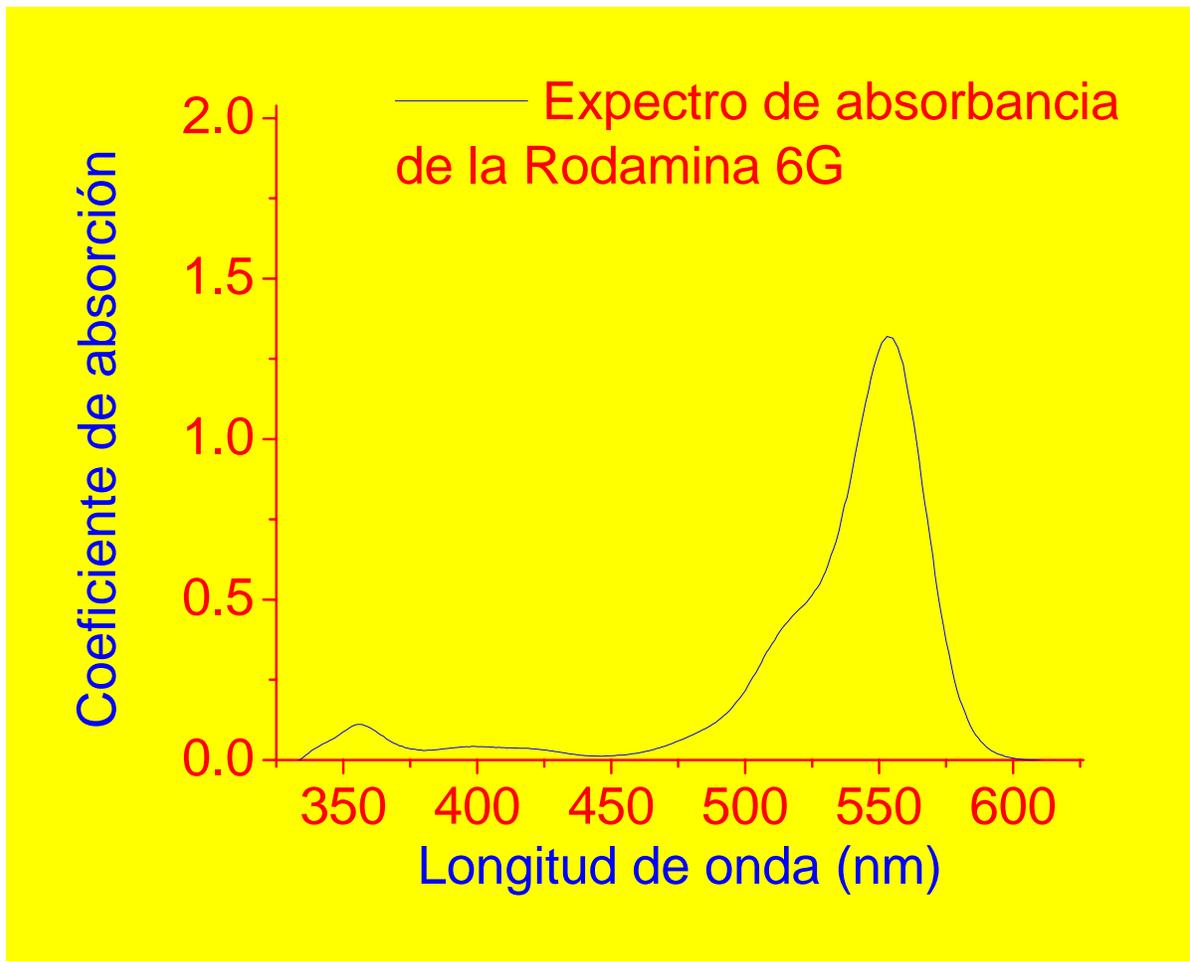


Figura 0.20 Grafica absorción de la Rhodamina por espectroscopia de absorción óptica.

Falta el espectro fotoacústico para el coeficiente de absorción.

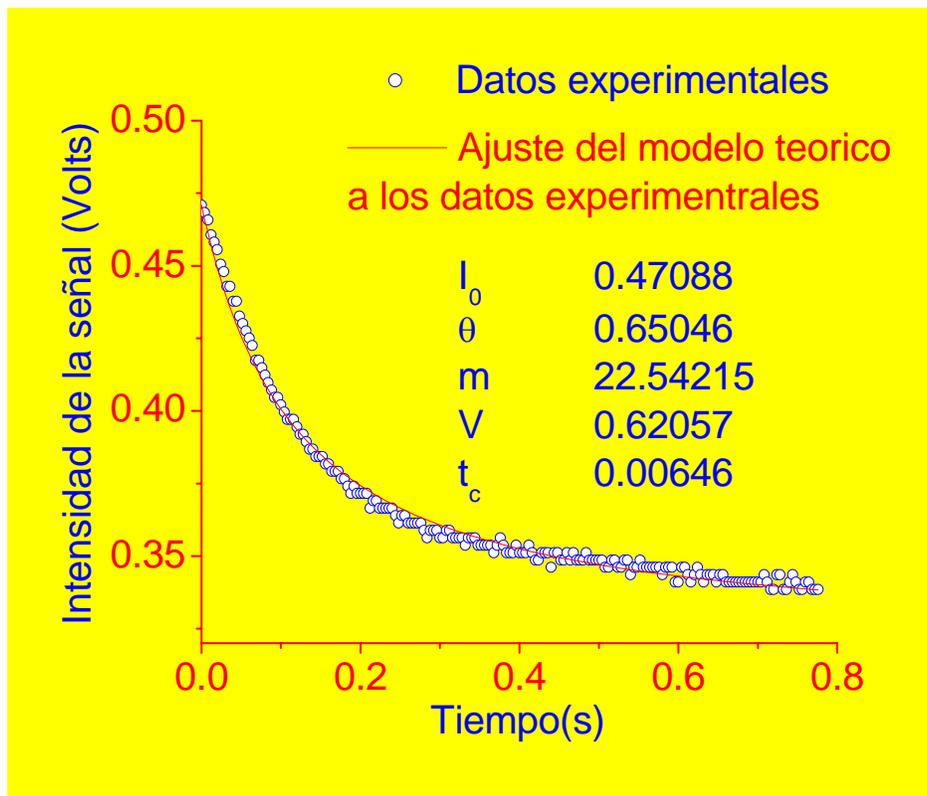


Figura 0.21 Ajuste experimental de la Rhodamina.

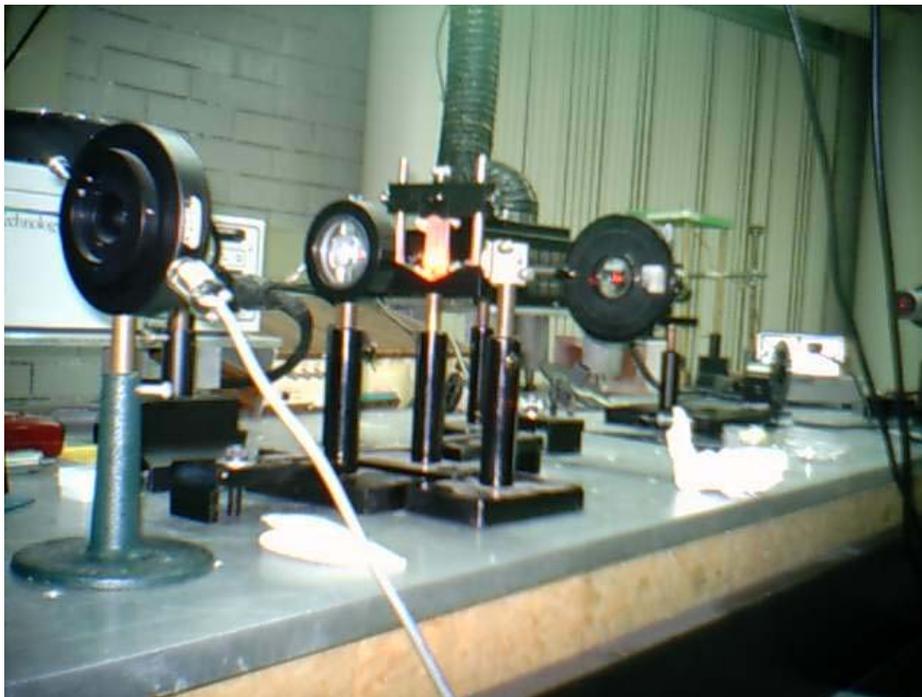


Figura 0.22 Fotografía donde se observa la fluorescencia de la Rhodamina.



Figura 0.23 *Fotografía donde se observa la fluorescencia de la Rhodamina.*

3) Calibración por barrido radial de un pinhole frente a un láser estacionario

Mejorarla

Una tercera calibración empleada fue usando un pinhole de $10\ \mu\text{m}$ sujeto a un trasladador tridimensional. Un láser estacionario fue colocado próximo a la abertura de un pinhole este pinhole fue barrido radialmente aproximadamente con pasos de $1\ \mu\text{m}$ de tal forma que la intensidad del láser fue detectada por un fototransistor que fue construido en el laboratorio vea Fig. 3.24. En la figura 3.25 mostramos el perfil Gausiano obtenido junto con su ajuste

teórico. Obtuvimos el radio de la cintura del haz con un valor igual a $44.67 \mu\text{m}$, con error del 1.16 % comparado con el teórico.

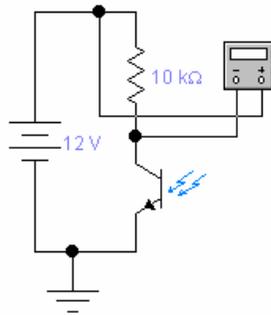


Figura 0.24 Diseño del detector del haz del láser, con un fototransistor.

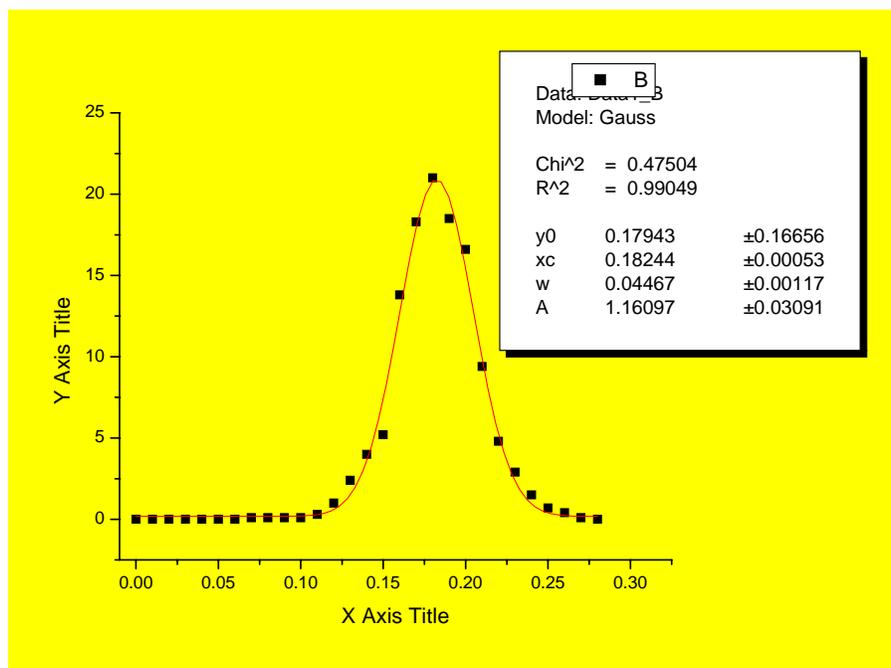


Figura 0.25 Grafica del ajuste experimental del desplazamiento radial del pinhole.

3.6 Bibliografía

1. Stephen E. Bialkowski, *Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis*, John Wiley & Sons, Inc., New York, U.S.A. 1996.
2. (laser)
3. J.P. Gordon, R.C.C. Leite, R.S. Moore, S.P.S. Porto, and J.R. Whinnery, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 3-8.
4. C. Hu, and J.R. Whinnery, *Appl. Opt.* 12 (1973) 72.
5. J. Shen, R.D. Lowe, and R.D. Snook, *Chem. Phys.* 165, 385 (1991).
6. Scott Christensen, Henry C. Kapteyn, Margaret M. Mumane, and Sterling Backus, *Review of Scientific Instruments*, 73(2002) No.5
7. (intensidad y geometria del laser)
8. (Watson)

Capitulo 4

Resultados Experimentales

En este capitulo, el conjunto experimental de la L.T. es usada para investigar la difusividad térmica de 4 muestras de aceite vegetal las cuales son, aceites de aguacate, maíz, canola refinados y tratados térmicamente y el aceite extravirgen de oliva.

(Aquí faltaría procesamiento de los aceites)

INTRODUCCION DE LIPIDOS Y ACEITES.

Los lípidos son caracterizados por su pequeña solubilidad en agua y considerable solubilidad en solventes orgánicos, propiedades físicas que reflejan la naturaleza hidrofóbica de una estructura hidrocarbonada. Siendo una clase de compuestos heterogéneos, los lípidos se clasifican tradicionalmente en :

- a) Acilgliceroles
- b) Ceras
- c) Fosfolípidos
- d) Esfingolípidos
- e) Glicolípidos
- f) Lípidos terpenoides

Incluyendo los carotenoides y los esteroides . Todos estas clases se encuentran grandemente distribuidas en la naturaleza.

ACIDOS GRASOS.

Asociado a la mayoría de los lípidos, aparece como principal componente, el ácidos graso conteniendo un número par de átomos de carbono (de 4 a 30) en cadenas rectas, generalmente saturadas, pero que pueden contener de uno a seis dobles enlaces, casi siempre en configuración cis.

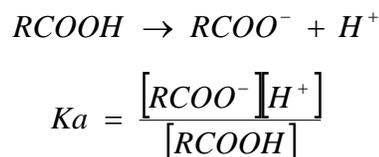
Los acidos grasos de origen animal presentan generalmente una estructura bien simple, tienen cadena recta, la cual puede contener hasta seis dobles enlaces. Los ácidos grasos de

bacterias pueden ser saturadas, monoenoicos, de cadena ramificada, o contener un anillo de ciclopropano (el A. lactobacílico). Por otro lado, los ácidos grasos de vegetales son bastante variados y pueden contener enlaces acetilénicos, epoxi-hidroxi y cetogrupos o anillos de ciclopropano.

REACTIVIDAD. La reactividad química de los Ácidos grasos refleja la acción del grupo carboxílico, de otros grupos funcionales y el grado de insaturación de la cadena.

Ácidos grasos libres son poco frecuentes en la célula y aparecen, en su gran mayoría sobre la forma de ésteres (triacilgliceroles y fosfolípidos). Los enlaces de estos son sensibles a hidrólisis ácida, que es reversible, o alcalina que es irreversible. La última etapa de la hidrólisis alcalina es irreversible, pues en presencia de exceso de base, el ácido está en la forma de anión totalmente dissociado, el cual no tiene tendencia a reaccionar con alcoholes. En la hidrólisis ácida, el sistema es totalmente reversible en todas las fases alcanzando el equilibrio. Por lo tanto las bases fuertes en la saponificación para hidrolizar los enlaces de éster de los lípidos simples o complejos.

Los ácidos grasos libres se disocian en agua.

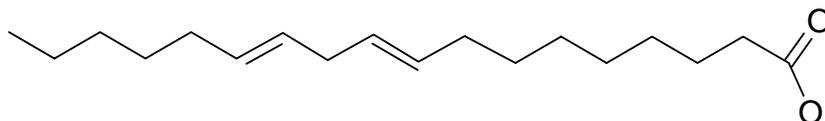


Como $pK_a = -\log K_a$ la fuerza del ácido es determinada por la disociación del protón. El pK_a de la mayoría de los ácidos grasos es de orden de 4,76 - 5,0. Ácidos más fuertes tienen valores de pK más bajas y ácidos más débiles valores más altos. La concentración efectiva de un ácido es también un factor importante. El ácido acético tiene sus propiedades de más fácilmente medidas por ser más soluble en agua. El ácido palmítico con su cadena carbonada lateral larga e hidrofóbica, es casi insoluble en agua, en consecuencia sus propiedades de ácidos no son fácilmente medidas.

Los ácidos carboxílicos saturados naturales que tienen de 1-8 átomos de carbono, son líquidos, en cuanto que los que tienen más carbonos son insolubles. El ácido esteárico funde a 70 °C; la introducción de un doble enlace, como en el ácido oleico, causa una baja en el punto de fusión para 14 °C y la adición de más dobles enlaces disminuye más todavía. Cuando la cadena hidrocarbonada de un ácido graso contiene un doble enlace, surge el fenómeno de

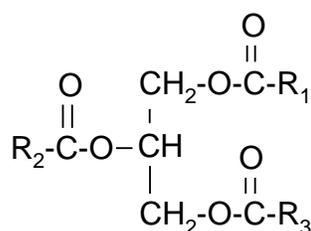
isomería geométrica. La mayoría de los Acido grasos insaturados son encontrados en la forma de isómeros menos estables cis y no de isómero trans, más estable.

Estructuralmente la cadena carbónica de un ácido graso saturado tiene una configuración de zig zag como fué indicado con enlaces de C-C formando un ángulo de 109 °C.



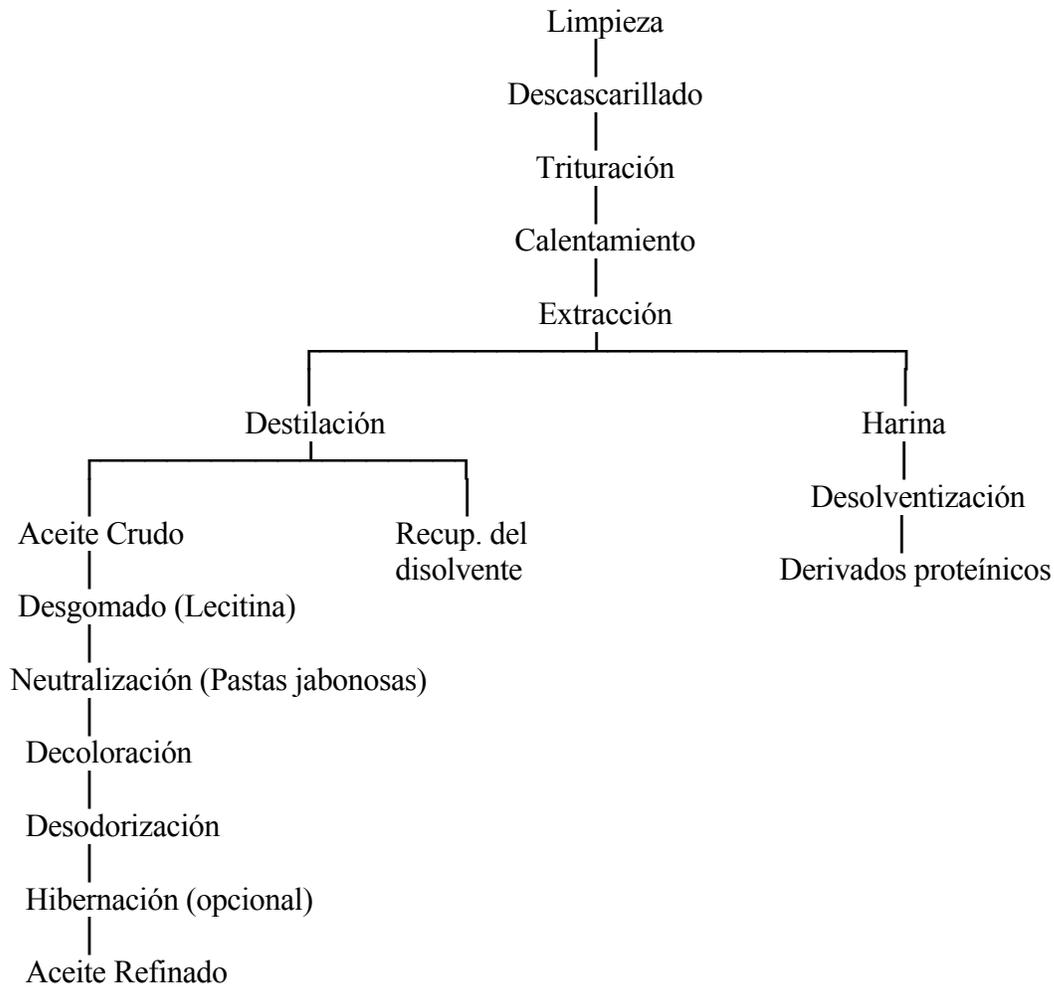
TRIACILGLICERIDOS O LIPIDOS.

Abundantes 15% de su composición. Se nombra con el sufijo de ina tripalmitina, trioleína o triolecilacilglicérido. Mixtos se nombran sn-gliceril 1-linoleato-2 Estearato-3 palmitato o 1-linolil-2 Estearil -3 palmitina, de cuando se tiene dos iguales 1,2 diestearil -3 lauritina.



MANUFACTURA DE GRASA Y ACEITES.

Las grasas provienen de los animales sacrificados, cuyo tejido adiposo se somete a un proceso térmico para romper las células y liberar su contenido; los aceites vegetales se producen a partir de las semillas oleaginosas, por prensado o con diferentes disolventes como el hexano.



En la primera extracción se obtienen grasas y aceites, llamados crudos, que contienen una cierta cantidad de impurezas tales como Ácidos grasos libres, proteínas, carbohidratos, agua, fosfátidos y otros que contribuyen al calor, sabor, olor, inestabilidad, espumado y otras características desables e indeseables (Tocoferoles).

DESGOMADO.- Retirada de proteínas, carbohidratos, fosfátidos y el agua. Se añade 2-3% de agua al lípido y se calienta la mezcla a 60-70 °C; la fracción acuosa se separa por centrifugación o por decantación lenta.

NEUTRALIZACION.- Eliminar los ácidos grasos libres que contengan los aceites, pero también reducir los monoglicéridos y los fosfolípidos que pudieran hacer quedado. Se adiciona NaOH al 12-15% en la cantidad precisa, previamente determinado en el laboratorio. El aceite se mezcla con sosa y se calienta a través de intercambiador de calor, hasta 60-70 °C,

produciéndose una pasta jabonosa que se separa por centrifugación. Los residuos de jabones se separan por lavado con agua caliente y separado por centrifugación.

DECOLORACION.- Se realiza por proceso de absorción utilizando diversos agentes absorbentes como Arcillas activas, ácidas, neutras, o carbón activado.

El proceso consiste en calentar la mezcla del agente absorbente y el aceite a 80-90 °C durante 15 a 20 minutos para eliminar la humedad y activar el material, posterior o se hace circular por un filtro prensa; para obtener por un lado el aceite y por el otro el absorbente que puede regenerarse para volverlo a usar. Los pigmentos que se separan son las xantófilas, los carotenoides y las clorofilas, gopipol y el beta caroteno que se separan por absorción.

DESODORIZACION.- Este paso consiste en eliminar sustancias volátiles responsables de los olores indeseables del aceite que provienen generalmente de las reacciones de oxidación, en su mayoría son cetonas y aldehídos, de bajo peso molecular. El proceso consiste en calentar el aceite a 150-160 °C y arrastrar con vapor desareado, esto a presiones reducidas (5 mmHg), aunque en ocasiones le añaden antioxidantes o agentes secuestradores, como el Ácidos Cítrico para eliminar la acción catalizadora de los metales en los mecanismos de oxidación.

HIBERNACION.- Las fracciones de Ácidos Grasos saturados de punto de fusión alto es separado para evitar que el lípido se enturbie al enfriarse. A través del enfriamiento rápido hasta 15 °C que va acompañado de una agitación para favorecer la formación de cristales pequeños.

DETERIORO DE LOS LIPIDOS.

Las grasas y los aceites pueden sufrir diferentes transformaciones que además de reducir el valor nutritivo del alimento producen compuestos volátiles que imparten olores y sabores desagradables; esto se debe a que el enlace éster de los acilglicéridos es susceptible a la hidrólisis química y enzimática, y a que los ácidos grasos insaturados son sensibles a reacciones de oxidación. El grado de deterioro depende del tipo de grasa o de aceite; en términos generales lo que más se deterioran son los de origen marino seguido por los aceites vegetales y por último las grasa animales.

LIPOLISIS.

Mediante esta reacción, catalizada por las enzimas lipolíticas llamadas lipasas y en ciertas condiciones, por efecto de las altas temperaturas, se liberan ácidos grasos de los triglicéridos y de los fosfolípidos.

-En semilla cruda se da con mayor intensidad esta lipólisis con el objeto de suministrar nutrimentos y así fortalecer la germinación.

- Durante la extracción de aceite se favorece esta lipólisis siendo eliminada durante la refinación.

- La lipasa en la leche está asociada de manera natural con las miscelas de caseína y cuando se efectúa su homogenización se pone en contacto la enzima con los glóbulos de grasa de manera que si no se pasteuriza o esteriliza inmediatamente, se favorece la lipólisis.

- A diferencia de otras reacciones enzimáticas, la lipólisis se puede efectuar en condiciones de actividad acuosa muy baja, como la que prevalece en la harina de trigo; esto se debe a que los triglicéridos están en estado líquido teniendo una gran movilidad, favoreciendo el contacto con las lipasas y reaccionando.

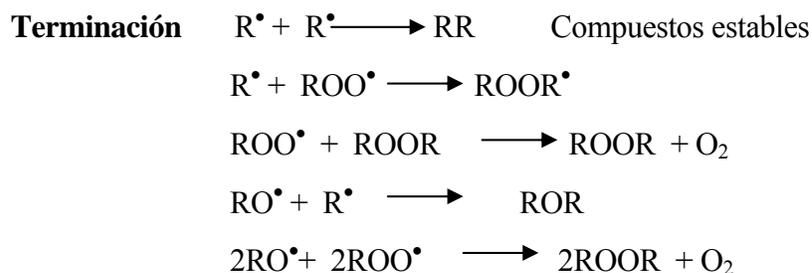
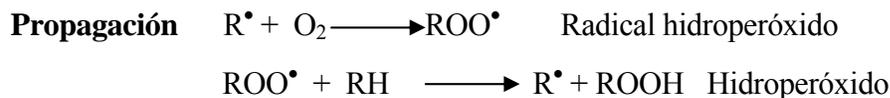
AUTOOXIDACION

Consiste principalmente en la oxidación de los ácidos grasos con dobles ligaduras, pero se llega a efectuar con otras sustancias como la vitamina A. Recibe el nombre de autooxidación pues es un mecanismo que genera compuestos que a su vez mantienen y aceleran la reacción; entre los productos sintetizados se encuentra algunos de peso molecular bajo que le confiere el olor característico a las grasas oxidadas y otros cuya toxicidad todavía está en estudio. La autooxidación se favorece a medida que se incrementa la concentración de ácidos grasos insaturados (o el índice de iodo).

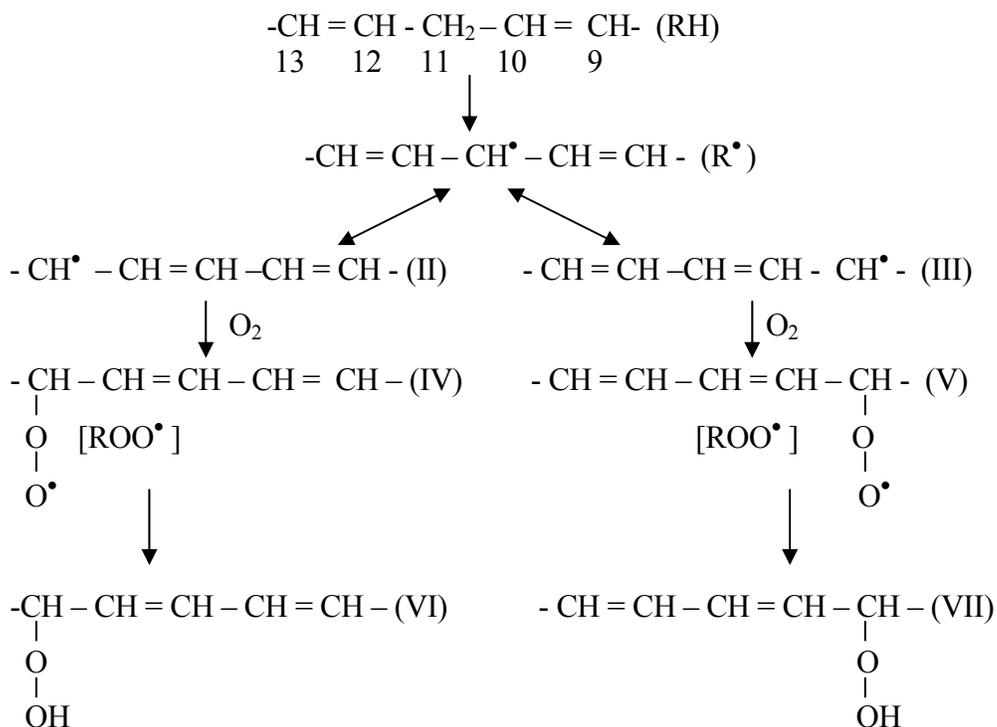
Debido a que los fosfolípidos contienen una concentración alta de ácidos grasos poliinsaturados, la oxidación de los lípidos se inicia generalmente en esta fracción, siendo más susceptible a esta reacción que los propios triglicéridos. Los Ácidos grasos libres, junto con el peróxido sirven como catalizadores de las reacciones de autooxidación; como la luz ultravioleta que favorece estos cambios.

La a_w de 0,4 sirve como filtro de oxígeno evitando la autooxidación, por ser como monocamada BET, $a_w > 0,4$ pierde el filtro y acelera la reacción, $a_w > 0,4 - 0,8$ se favorece la reacción por el contacto y movilidad de los reactivos, $a_w > 0,8$ disminuye por tener dilución de

los metales y por precipitarse como hidróxidos. Su mecanismo de reacción se lleva a cabo en tres etapas; iniciación propagación y terminación.

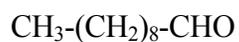
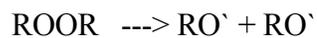


MECANISMO DE OXIDACIÓN DEL ÁCIDO LINOLEICO

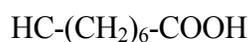


Los Ácidos grasos que necesitan bastante energía serán los que tienen menos doble enlaces, así el oleico necesitará más E_a que linoleico y linolenico.

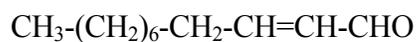
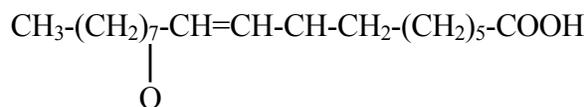
Los hidroperóxidos provocan la ruptura de los Ácidos grasos y la consecuente producción de nuevos radicales que alimentan la reacción, su interacción con otras molécula, la cual depende de diversos factores, tales como la temperatura, disponibilidad de otras sustancias, los catalizadores y Erad.



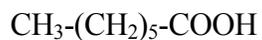
Decanal



Acido 8 cetoetanoico



2 Undecanal



Acido Heptanoico

ANTIOXIDANTES

Existen muchas sustancias que se encuentran naturalmente que evitan o reducen la oxidación. del grupo de los tocoferoles, o vitamina E, presenta esta propiedad junto con la lecitina, pero que se pierda durante la refinación. La lecitina en grandes cantidades funciona como prooxidante. Los compuestos fenólicos, como las isoflavonas, genisteína, daidzeína y gliuteína, al igual que los ácidos cafeico, clorogénico, ferúlico y cumárico. La proteína de la leche unida a una riboflavina (P.M. complejo de 38.000) tiene función antioxidante natural). Derivados de la reacción de Maillard también por tener grupos carbonilos reductores que establecen condiciones inadecuadas para la oxidación. Los nitritos en la carne también tienen esta propiedad. La hidrogenación también evita la oxidación. Existen otros antioxidantes potentes como

Butilhidroxianisol (BHA), Butilhidroxitolueno (BTH), Terbutilhidroxiquinona (TBHQ). Estos no detienen la formación de R' si no que reaccionen estabilizándolos. La reacción sucede formando:



Toxicidad de grasas como 1, 2 Benzotrasceno y Benzopireno son agentes cancerígenos. Problemas de hígado, diarrea, pérdida de peso consumo prolongado provoca cáncer y muerte en animales de laboratorio.

AJUSTES DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

El diagrama experimental del montaje experimental esta mostrado en la figura 3.1 un láser de argón de 40mW de potencia y de longitud de onda $\lambda = 514.5$ nm, fue usado con un haz de excitación , enfocado en el interior de la muestra con 40 μm de la cintura del haz el haz de prueba fue un láser de He-Ne, 632nm de longitud de onda y 4mW de potencia, con un radio de cintura sobre la muestra de 190 μm El circuito electrónico del controlador del obturador descrito en el capítulo 3 fue usado para limitar la exposición de la muestra al haz; cuando este es abierto, la muestra es iluminada, y el controlador de obturador envía una señal para iniciar la adquisición de datos [1].

La evolución del tiempo de la señal de LT del aceite de oliva, los aceites de aguacate, maíz, canola, etc., refinados y tratados térmicamente son mostrados en las figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, etc., los símbolos son los puntos experimentales y las líneas sólidas representan el mejor ajuste de la ecuación 2.37 del capítulo 2, en la figura 4.1 mostramos la señal del transiente típico de la lente para el aceite de oliva a temperatura ambiente.

La línea sólida corresponde al mejor ajuste de los datos experimentales de la ec. 2.37 donde los parámetros ajustables θ y t_c . Los valores obtenidos para estos parámetros fueron de $\theta = (12.21339 \pm 0.49109)$ y $t_c = (0.00498 \pm 0.00024)\text{s}$. Usando $t_c = \omega_e^2/4D$ y con $\omega_e = 4.0 \times 10^{-3}$ cm, fue obtenido $D = (7.96010 \pm 0.38139) \times 10^{-4}$ cm²/s, para la difusividad térmica. Este valor esta de acuerdo con los valores reportados en la literatura a una temperatura ambiente $D = 7.99 \times 10^{-4}$ cm²/s [2,3].

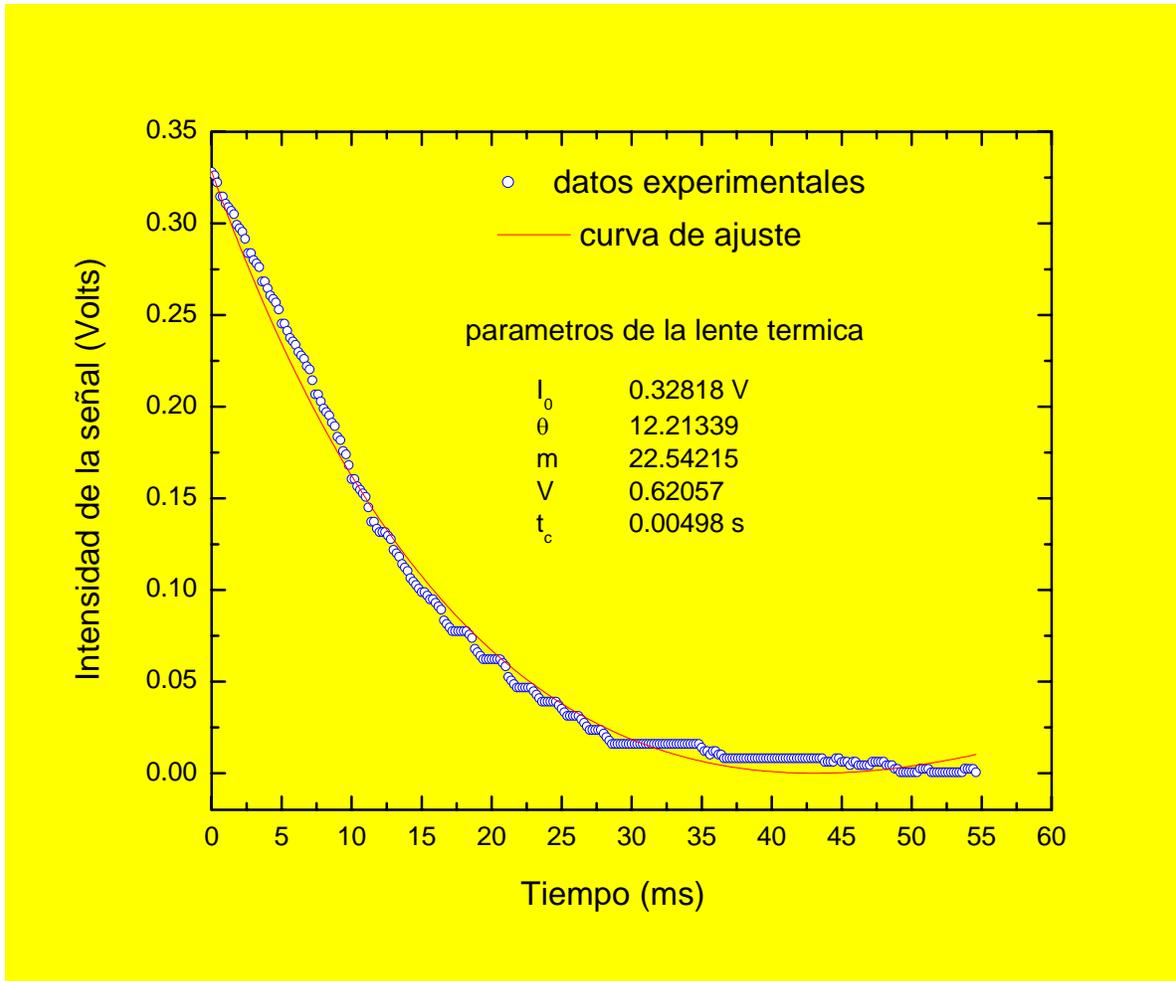


Figura 0.1 *Ajuste experimental del aceite de oliva.*

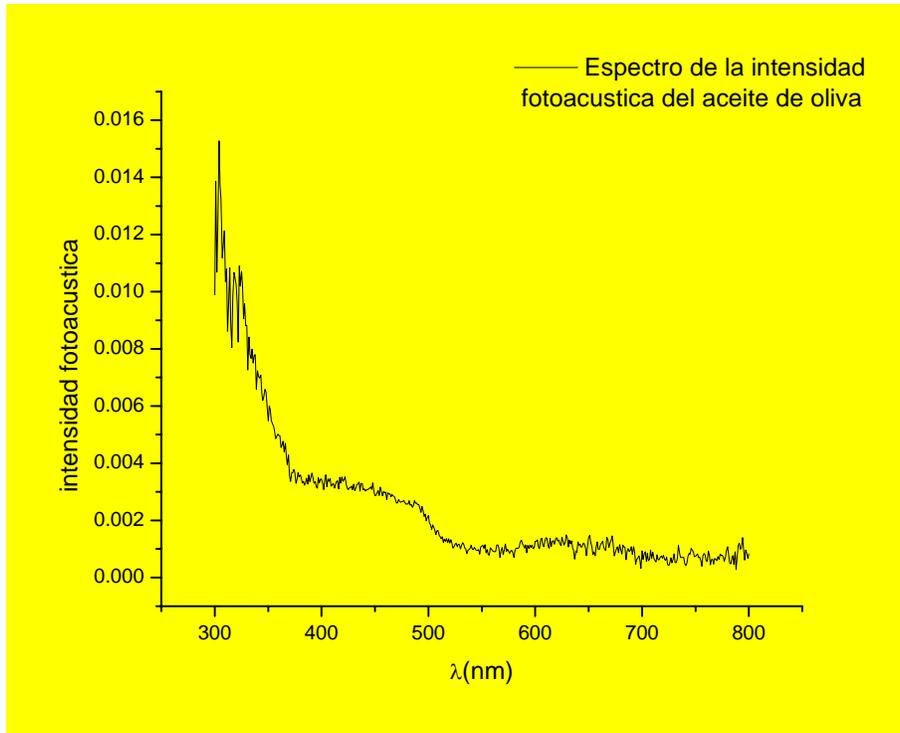


Figura 0.2 *Grafica absorción del aceite de oliva por Fotoacústica.*

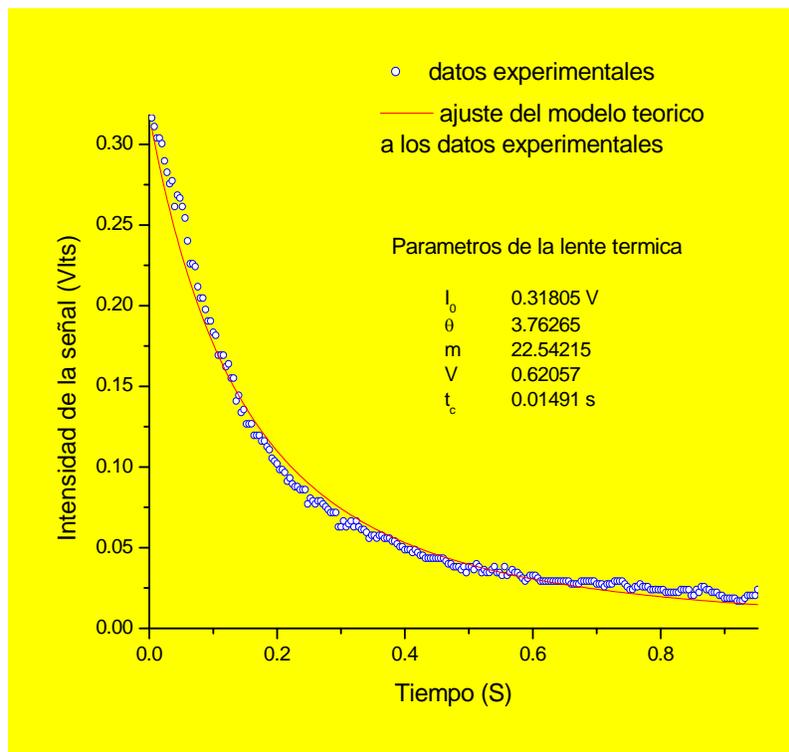


Figura 0.3 *Ajuste experimental del aceite de aguacate.*

En las figuras 4.3, 4.4 y 4.5, mostramos la señal del transiente para aceites de aguacate refinados y tratados térmicamente, a una temperatura ambiente. Del mejor ajuste de los datos experimentales para la ec. 2.37, se obtuvo t_c para cada muestra y entonces, por el uso del valor de ω_e , obtenemos la difusividad térmica de las muestras de aceite de aguacate, las cuales fueron: $D = (6.72514 \pm 0.09073) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D = (6.19256 \pm 0.04808) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $D = (6.13540 \pm 0.11327) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Para aceites de aguacate refinados y tratados térmicamente (en 160 y 180 °C) respectivamente.

De esto es posible observar de la figuras 4.3, 4.4 y 4.5, que la señal de la L.T decrece con el tiempo indicando que la L.T es divergente por lo tanto desenfoca el haz de prueba sobre el detector. Esta propiedad como ya lo habíamos mencionado en el capítulo 2, es debido al hecho que el coeficiente de la temperatura de la longitud del camino óptico, ds/dT , es negativo para aceites y también para otros líquidos transparentes [2]. En la Tabla 4.1 resumimos los valores de la difusividad térmica obtenido de las diferentes marcas de aceites analizados. De esto podemos ver que la difusividad térmica del aceite de aguacate decrece cuando estos aceites son térmicamente tratados lo cual refleja un cambio de sus propiedades fisicoquímicas. Normalmente el tratamiento térmico envuelve la destrucción de enzimas las cuales tienen una consecuencia en una desnaturalización irreversible debido a la ruptura de sus enlaces químicos, los cuales generan diferentes productos. El decrecimiento de la difusividad térmica en los aceites bajo tratamiento térmico probablemente se debe a la aceleración de los procesos de autooxidación [8], los cuales permiten la formación de componentes inestables (radicales libres, radicales hidroperóxidos e hidroperóxidos) y componentes estable (polímeros de alto peso molecular, epoxies, cetoglicéridos y otros), las cuales modifican las propiedades térmicas, por esta razón es importante en extender los estudios físico-químicos en el campo de la tecnología de alimentos para evitar la degradación de los aceites en la industria de los alimentos.

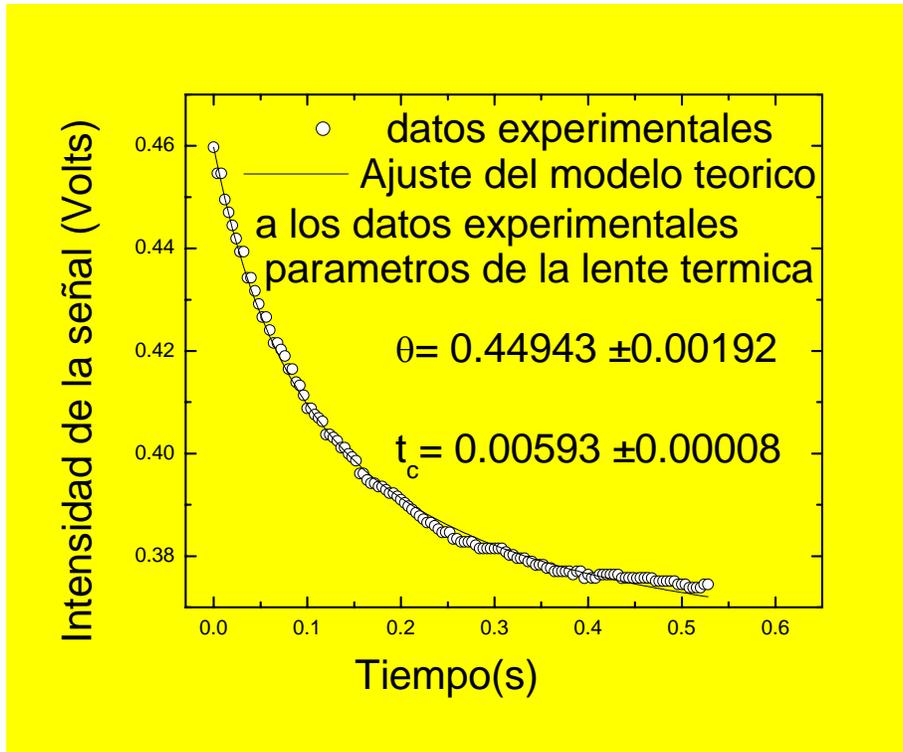


Figura 0.4 Ajuste experimental del aceite de aguacate refinado a temperatura ambiente.

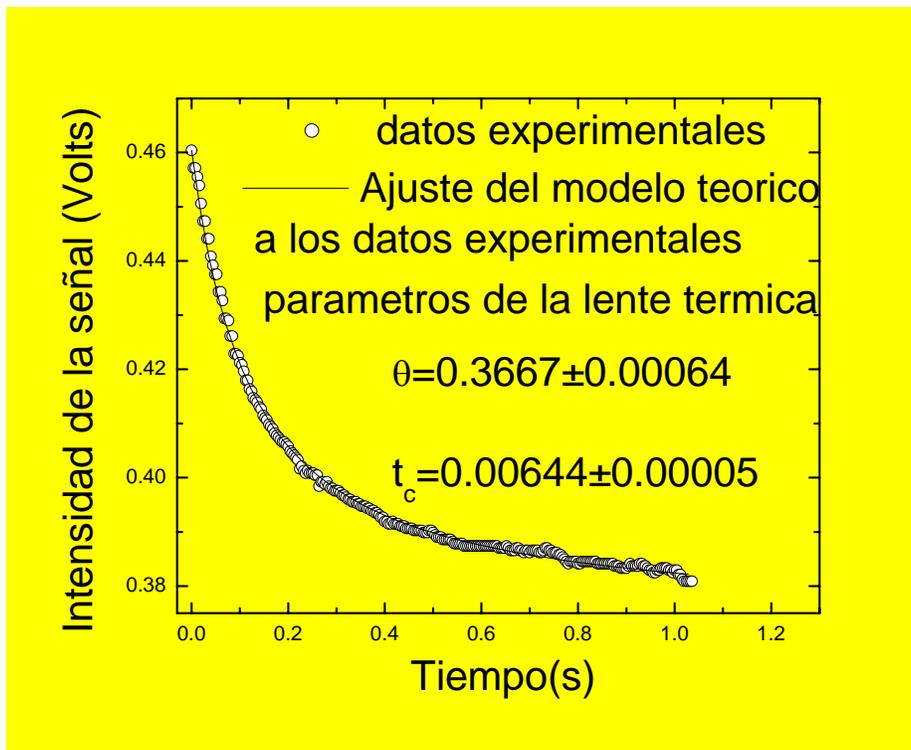


Figura 0.5 Ajuste experimental del aceite de aguacate a 160°C.

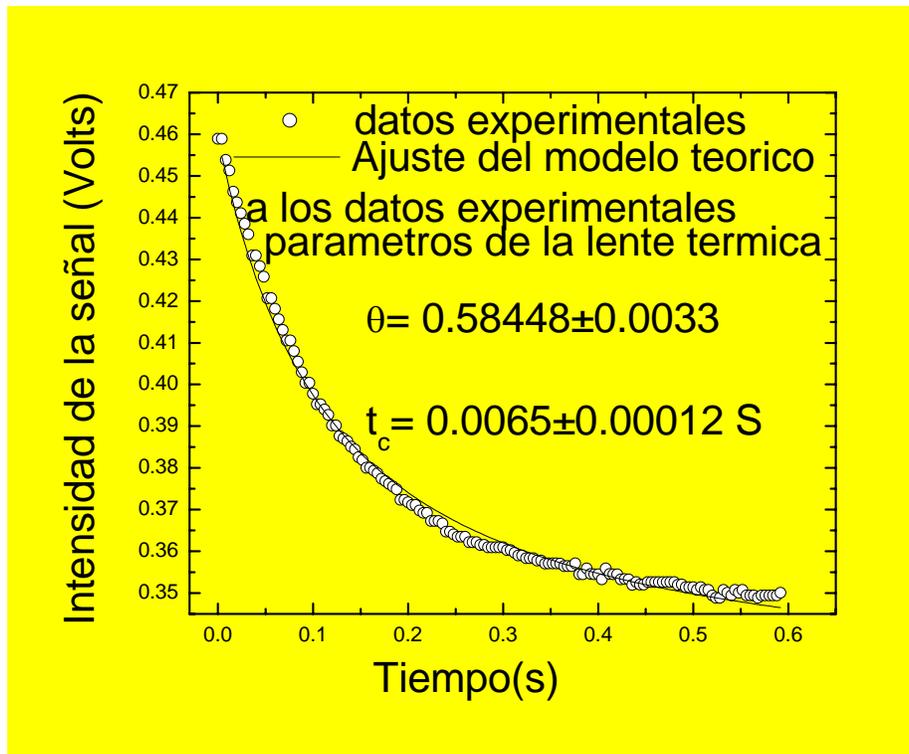


Figura 0.6 Ajuste experimental del aceite de aguacate a 180°C.

En las figuras 4.6 y 4.7, mostramos la señal del transiente para aceites de maíz refinados y tratados térmicamente, a una temperatura ambiente. Del mejor ajuste de los datos experimentales para la ec. 2.37, se obtuvo t_c para cada muestra y entonces, por el uso del valor de ω_e , obtenemos la difusividad térmica de las muestras de aceite de aguacate, las cuales fueron: $D = (4.91134 \pm \text{-----}) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $D = (5.83042 \pm \text{-----}) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$. Para aceites de maíz refinados y tratados térmicamente (en 160 y 180 °C) respectivamente.

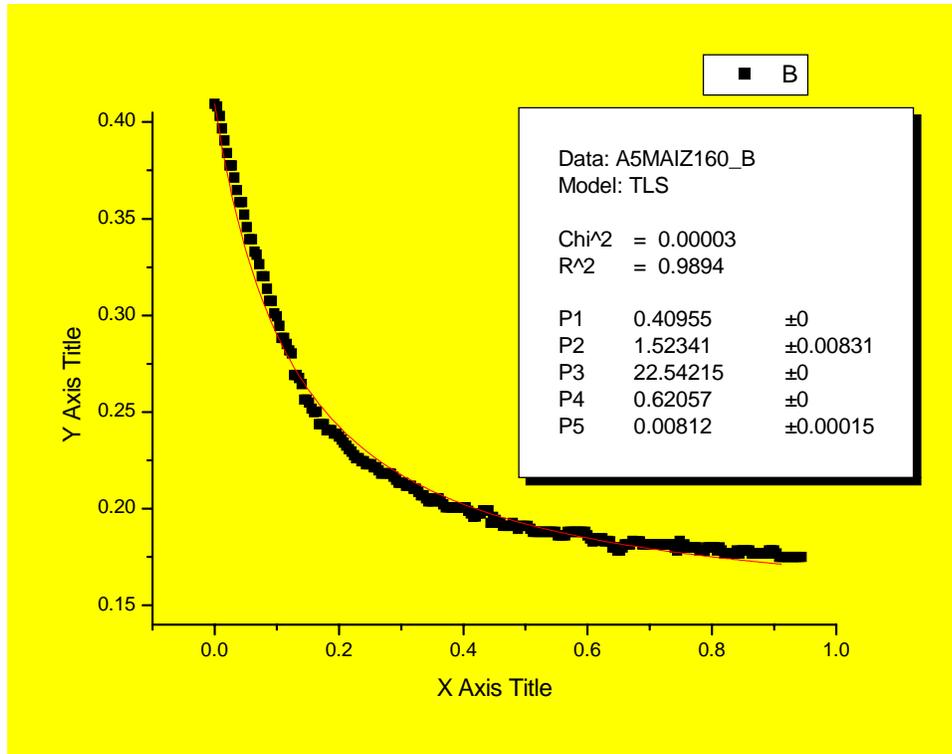


Figura 0.7 Ajuste experimental del aceite de maíz a 160^oC.

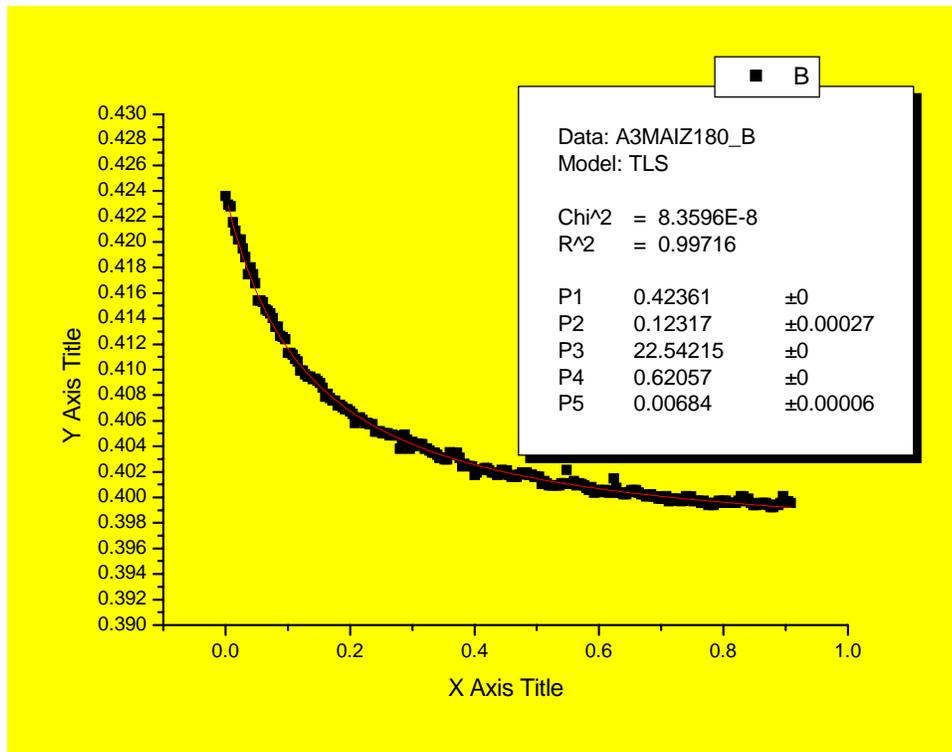


Figura 0.8 Ajuste experimental del aceite de maíz a 180^oC.

En la siguiente tabla se resumen los resultados

aceites de aguacate y de maíz marca gloria	Resultados de ajuste $t_c(\text{seg})$	θ	Difusividad termica $D(10^{-4}\text{cm}^2/\text{s})$
aguacate refinado	0.00593 ± 0.00008	0.44943 ± 0.00192	6.72514 ± 0.09073
aguacate a 160°C	0.00644 ± 0.00005	0.3667 ± 0.00064	6.19256 ± 0.04808
aguacate a 180°C	0.0065 ± 0.00012	0.58448 ± 0.0033	6.13539 ± 0.11327
maiz a 160°C	0.00812 ± 0.00015	1.52341 ± 0.00831	4.91134
maiz a 180°C	0.00684 ± 0.00006	0.12317 ± 0.00027	5.83042

Tabla 4.1 parámetros geométricos utilizados en le experimento.

4.1 Bibliografía

1. Stephen E. Bialkowski, *Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis*, John Wiley & Sons, Inc., New York, U.S.A. 1996.
2. (laser)
3. J.P. Gordon, R.C.C. Leite, R.S. Moore, S.P.S. Porto, and J.R. Whinnery, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 3-8.
4. C. Hu, and J.R. Whinnery, *Appl. Opt.* 12 (1973) 72.
5. J. Shen, R.D. Lowe, and R.D. Snook, *Chem. Phys.* 165, 385 (1991).
6. Scott Christensen, Henry C. Kapteyn, Margaret M. Mumane, and Sterling Backus, *Review of Scientific Instruments*, 73(2002) No.5
7. (intensidad y geometria del laser)
8. (Watson)

Capítulo 5

Conclusiones y perspectivas

Los resultados obtenidos por esta técnica de Espectroscopia de Lente Térmica muestran que la técnica es un método de investigación altamente sensible para investigar las propiedades térmicas de aceites vegetales comestibles vírgenes y tratados térmicamente. Varios aceites vegetales como los aceites de oliva, aguacate, maíz, canola etc. fueron procesados y preparados para ser usados en la medición de las propiedades termodifusivas en este caso su difusividad térmica. De los resultados obtenidos encontramos que la difusividad térmica de los aceites de aguacate, maíz, canola etc, son menores que cuando es comparado con el aceite de oliva. Esto probablemente es debido a la degradación térmica, a la destrucción de enzimas las cuales tienen como consecuencia la desnaturalización irreversible debido a la ruptura de sus enlaces químicos las cuales generan diferentes productos , (uno de ellos la oxidación).

Las condiciones de calentamiento, temperatura, almacenamiento e irradiación de los alimentos son factores que facilitan la formación de los productos de oxidación del colesterol. Es necesario implementar métodos en el procesamiento y almacenamiento de los alimentos ricos en colesterol que eviten su oxidación. A este respecto, el uso de antioxidantes resulta benéfico, por lo que es imperativo ampliar la base de conocimiento que permita establecer la cantidad y tipo de antioxidantes específicos que evite la oxidación del colesterol en los alimentos. El efecto citotóxico de los productos de oxidación del colesterol ha sido analizado a nivel experimental *in Vitro* e *in vivo* y se le reconoce como un factor de riesgo en diversas patologías clínicas, no solo por la lesión que causan sobre el endotelio de los vasos sanguíneos, sino por el daño que ocasionan a células musculares y nerviosas. Por lo anterior, debe ampliarse la investigación relativa a los niveles en que los productos de oxidación del colesterol alteran la citoarquitectura de los tejidos.

Los vegetales contienen fitoesteroles capaces de sufrir oxidación. Estos compuestos óxidos poseen similitudes en su estructura molecular con los productos de oxidación del colesterol de origen animal. La carencia de evidencia analítica, así como de porcentajes de fitoesteroles en vegetales de consumo humano, requiere de líneas de investigación encaminadas a conocer su actividad biológica.

En la medida que avance la investigación sobre la determinación de productos de oxidación del colesterol de origen vegetal y animal, se tendrá mayor evidencia que permita definir su tipo y comportamiento bioquímica en productos alimenticios procesados, así como conocer su efecto patológico en el individuo que los consume.

Apéndice 1

Solución de la ecuación de calor por la función de Green

La ecuación 2.9 se resuelve por medio de la función de Green.

Para una fuente puntual de calor, $Q = 0$.

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) [\Delta T(r, t)] - \frac{1}{D} \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(r, t)] = 0 \quad (0.1)$$

Se propone la solución [1]

$$\Delta T(r, t) = \exp \left\{ -i \left[p(t) + \frac{r^2}{4iDq(t)} \right] \right\} \quad (0.2)$$

Sustituyendo la ecuación (2.2) en la ecuación (2-1) se obtienen dos ecuaciones diferenciales.

$$\frac{1}{q^2} - \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{q} \right) = 0 \quad \text{y} \quad \dot{p} = -\frac{i}{q} \quad (0.3)$$

Resolviendo estas ecuaciones diferenciales obtenemos.

$$q = t + q_0 \quad \text{y} \quad p = -i \ln \left(\frac{t + q_0}{p_0} \right) \quad (0.4)$$

Sustituyendo la ecuación (2.4) en la ecuación (2.2) obtenemos.

$$\Delta T(r, t) = \exp \left\{ -i \left[-i \ln \left(\frac{t + q_0}{p_0} \right) + \frac{r^2}{4iD(t + q_0)} \right] \right\} \quad (0.5)$$

Aplicando las condiciones de frontera de la ecuación (2.9), $\Delta T(r, 0) = 0$, dando $q = 0$, obtenemos.

$$\Delta T(r, t) = \frac{p_0}{t} \exp \left(-\frac{r^2}{4iDt} \right) \quad (0.6)$$

Donde p_0 es la distribución de la fuente de calor.

Si tenemos una distribución lineal de calor entre los puntos (x, y) y (x', y') , la r^2 se transforma en $R^2 = (x-x')^2 + (y-y')^2 = r^2 + r'^2 - 2rr' \cos(\phi - \phi')$.

Para una distribución de calor lineal circular de la forma.

$$p_0 = \frac{Q(r') r' d\phi}{4\pi k} \quad (0.7)$$

Sustituyendo la ecuación (2.7) en la ecuación (2.6), utilizando la distribución lineal circular de calor de la superficie de una sección transversal cilíndrica e integrando, obtenemos la temperatura en el punto (r, θ) .

$$\Delta T(r, r', \phi, t) = \frac{Q(r') r'}{4\pi k t} \int_0^{2\pi} e^{-\frac{r^2 + r'^2 - 2rr'\cos(\phi - \phi')}{4Dt}} d\phi' \quad (0.8)$$

Reacomodando tenemos.

$$\Delta T(r, r', \phi, t) = \frac{Q(r') r'}{4\pi k t} e^{-\frac{r^2 + r'^2}{4kt}} \int_0^{2\pi} e^{\frac{rr'\cos(\phi - \phi')}{2Dt}} d\phi' \quad (0.9)$$

Haciendo $\phi' = \delta + \phi$ por lo tanto $\phi - \phi' = -\delta$

Donde: $d\phi' = d\delta$

Si $\phi' = 0$ $\delta = -\phi$.

Si $\phi' = 2\pi$ $\delta = 2\pi - \phi$.

Por lo tanto la ecuación (2.9) nos queda.

$$\Delta T(r, r', \phi, t) = \frac{Q(r') r'}{4\pi k t} e^{-\frac{r^2 + r'^2}{4kt}} \int_{-\phi}^{2\pi - \phi} e^{\frac{rr'\cos(-\delta)}{2Dt}} d\delta \quad (0.10)$$

Donde $\cos(-\delta) = \cos(\delta)$, esta es una integral de línea cerrada la cual se puede escribir también de la siguiente forma.

$$\Delta T(r, r', t) = \frac{Q(r') r'}{4\pi k t} e^{-\frac{r^2 + r'^2}{4Dt}} \oint e^{\frac{rr'\cos(\delta)}{2Dt}} d\delta \quad (0.11)$$

Se puede demostrar que:

$$e^{\frac{1}{2}u\left(v - \frac{1}{v}\right)} = \sum_{-\infty}^{\infty} j_n(u) v^n \quad (0.12)$$

Del Teorema de Laurent para funciones complejas, siendo u y v variables complejas, para el análisis se toma la variable v y a la función de Bessel J_n orden n como el coeficiente de Laurent tenemos [2].

$$j_n(u) = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{e^{\frac{1}{2}u\left(v - \frac{1}{v}\right)}}{v^{n+1}} dv \quad (0.13)$$

Haciendo $n = 0$ se obtiene la función de Bessel de orden cero y tomando una trayectoria cerrada de integración $v = i \exp(i\delta) = i \cos(\delta) - \sin(\delta)$, donde esta trayectoria encierra a $v = 0$, y $1/v = -i \exp(-i\delta) = -i \cos(\delta) - \sin(\delta)$ y $dv = -\exp(i\delta) d\delta = iv d\delta$. Por lo tanto la ecuación (2.13) nos queda.

$$j_0(u) = \frac{1}{2\pi} \oint e^{i u \cos \delta} d\delta \quad (0.14)$$

Sustituyendo $u = rr'/2Dt$, donde $J_0(iu) = I_0(u)$ siendo I_0 la función modificada de Bessel de orden cero, la ecuación (2.14), nos queda [3].

$$I_0\left(\frac{rr'}{2Dt}\right) = \frac{1}{2\pi} \oint e^{-\frac{rr' \cos \theta}{2Dt}} d\theta \quad (0.15)$$

Sustituyendo en la ecuación (2.11) tenemos.

$$\Delta T(r, r', t) = \frac{Q(r)r'}{2kt} e^{-\frac{r^2+r'^2}{4Dt}} I_0\left(\frac{rr'}{2Dt}\right) \quad (0.16)$$

De esta ecuación se obtiene la función de Green [4] y [5].

$$G(r, r', t) = \frac{1}{4\pi kt} e^{-\frac{r^2+r'^2}{4Dt}} I_0\left(\frac{rr'}{2Dt}\right) \quad (0.17)$$

Sustituyendo la ecuación (2.17) en la ecuación (2.16) e integrando sobre r' y t' tenemos.

$$\Delta T(r, t) = \int_0^{\infty} \int_0^t 2\pi r' Q(r') G(r, r', t') dt' dr' \quad (0.18)$$

Sustituyendo la ecuación (2.8) en la ecuación (2.18).

$$\Delta T(r, t) = \frac{P_e A_e}{\pi k \omega_e^2} \int_0^t \frac{e^{-\frac{r^2}{4Dt'}}}{t'} dt' \int_0^{\infty} r' e^{-r'^2 \left(\frac{2}{\omega_e^2} + \frac{1}{4Dt'} \right)} I_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) dr' \quad (0.19)$$

La segunda integral es una integral de Watson [22]. Para resolverla hacemos las siguientes sustituciones.

$$a = \frac{ir}{2Dt'} \quad \text{y} \quad p^2 = \frac{2}{\omega_e^2} + \frac{1}{4Dt'} \quad \text{donde} \quad I_0(-iar') = J_0(ar') \quad (0.20)$$

Por lo que la integral nos queda.

$$\int_0^{\infty} J_0(ar') e^{-p^2 r'^2} r' dr' \quad (0.21)$$

Esta integral se calcula utilizando la función de Bessel de orden cero [6].

$$J_0(ar') = \sum_{k=0}^{\infty} \left(-\frac{a^2}{4}\right)^k \frac{(r')^{2k}}{(k!)^2} \quad (0.22)$$

Sustituyendo la ecuación (2.22) en la ecuación (2.23) e intercambiando la sumatoria con la integral tenemos.

$$\int_0^{\infty} J_0(ar') e^{-p^2 r'^2} r' dr' = \sum_{k=0}^{\infty} \left(-\frac{a^2}{4}\right)^k \frac{1}{(k!)^2} \int_0^{\infty} e^{-p r'^2} (r')^{2k+1} dr' \quad (0.23)$$

Haciendo

$$t = p r'^2 \Rightarrow r' = \frac{t^{\frac{1}{2}}}{p} \Rightarrow dr' = \frac{dt}{2pt^{\frac{1}{2}}} \quad (0.24)$$

Sustituyendo la ecuación (2.24) en la ecuación (2.23) tenemos

$$\int_0^{\infty} J_0(ar') e^{-p^2 r'^2} r' dr' = \sum_{k=0}^{\infty} \left(-\frac{a^2}{4}\right)^k \frac{1}{(k!)^2} \frac{1}{2p^2 (p^2)^k} \int_0^{\infty} \frac{e^{-t} t^k t^{\frac{1}{2}}}{t^{\frac{1}{2}}} dt \quad (0.25)$$

Por la tanto la integral nos queda.

$$\int_0^{\infty} J_0(ar') e^{-p^2 r'^2} r' dr' = \frac{1}{2p^2} \sum_{k=0}^{\infty} \left(-\frac{a^2}{4p^2}\right)^k \frac{1}{(k!)^2} \Gamma(k+1) \quad (0.26)$$

Donde $\Gamma(k+1)=k!$

La ecuación (2.21) nos queda.

$$\int_0^{\infty} J_0(ar') e^{-p r'^2} r' dr' = \frac{1}{2p^2} e^{-\frac{a^2}{4p^2}} \quad (0.27)$$

Sustituyendo (2.20) en la ecuación (2.27) y sustituyendo la ecuación resultante en la ecuación (2.19) y reacomodando obtenemos.

$$\Delta T(r,t) = \frac{2P_e A_e}{\pi c \rho \omega_e^2} \int_0^t \left[\frac{1}{1+2t'/t_c} \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_e^2}{1+2t'/t_c}\right) \right] dt' \quad (0.28)$$

Donde.

$$t_c = \frac{\omega_e^2}{4D} \quad (0.29)$$