



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGIA AVANZADA
(CICATA-IPN Unidad Legaria)

*Técnica fotopiroeléctrica: Microscopía y
medición de difusividad térmica en líquidos.*

Para Obtener el grado de

Doctor en Tecnología Avanzada

Presenta:

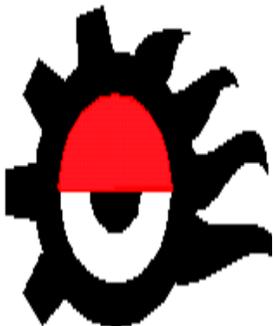
M. en T.A. Blanca Rosa Briseño Tepepa

Directores:

Dr. Alfredo Cruz Orea

Dr. Ernesto Marín Moares

México D.F Abril de 2010





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México D.F. siendo las 12:00hrs. horas del día 26 del mes de Abril del 2010 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de Tecnología Avanzada para examinar la tesis titulada:
"Técnica fotopiroeléctrica: Microscopía y medición de difusividad térmica en líquidos"

Presentada por el alumno:

Briseño Tepepa Blanca Rosa
Apellido paterno Apellido materno Nombre(s)
Con registro:

B	0	6	1	5	1	0
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

Doctorado en Tecnología Avanzada.

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

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

Dr. Ernesto Maín Moares

Dr. Alfredo Cruz Orea

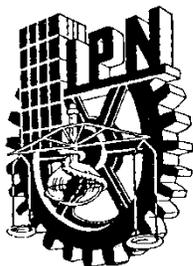
Dr. José Antonio Calderón Arenas

Dr. José Guzmán Mendoza

Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS Y TECNOLOGÍA AVANZADA DEL IPN



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México D.F el día 1 del mes Abril del año 2010 , el (la) que suscribe Blanca Rosa Briseño Tepepa alumno (a) del Programa de Doctorado en Tecnología Avanzada con número de registro B061510, adscrito a CICATA-Legaria , manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr.Ernesto Marin Moares y Dr.Alfredo Cruz Orea cede los derechos del trabajo intitulado ***Técnica fotopiroeléctrica: Microscopía y medición de difusividad térmica en líquidos***, 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 bbrisenom@ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Nombre y firma

A Dios

A mi esposo

Adolfo Rojas Pacheco

A mi hija

Blanca Olvia Rojas Pacheco

A mi madre y hermano

Blanca Rosa Tepepa Zamora

Armando Briseño Tepepa

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco a Dios por permitirme avanzar un paso más en este camino.

Agradezco a mis directores de tesis Dr. Alfredo Cruz Orea y Dr. Ernesto Marin Moares, por su excelente dirección e incondicional ayuda en la realización de esta tesis, por su amistad y buenos consejos.

De manera especial agradezco por toda su comprensión y apoyo, al Dr. José Antonio Calderón Arenas de CICATA-Legaria por darme ánimo al comienzo de esta tesis.

Al Dr. Eduardo San Martín Martínez de CICATA-Legaria por su disposición y colaboración en la elaboración de muestras de café usadas en esta tesis.

Al CICATA-IPN, especialmente a Leticia Cardona Gómez por toda su apoyo, a Pablo R. Méndez Ortiz, Laura Y. Vega Haro, Andrés Bautista Huerta, por su disposición y ayuda siempre tanto de forma académica como personal.

A UPIITA-IPN en especial al Director M en C. Arodi Rafael Carvallo Domínguez, por su apoyo en la realización de esta tesis.

También quiero agradecer al Departamento de Física del CINVESTAV, auxiliares y en especial a Rosemary Ovando, por su apoyo y colaboración cuando lo necesite.

Al CONACYT por la beca doctoral y los proyectos No.43252 y No. 83289. A la SIP, IPN, por el apoyo financiero a través de los proyectos 20070490, 20080032 y 20090160.

A mi familia y amigos, a mi esposo Adolfo, Blanca Olvia mi querida hija, a mis amigos de UPIITA, y a los de CICATA Legaria.

Contenido

Resumen	vii
Introducción	viii
Abstract	xii
Índice de Tablas y Figuras	xiii
CAPITULO 1 “Técnicas Fototérmicas”	
1. Introducción	1
1.1 Mecanismos de Transferencia de Calor	3
1.2 Ondas térmicas	6
1.3 Modelo Interferencia de Ondas térmicas	9
1.4 Reflexión y refracción de ondas térmicas	9
1.5 Interferencia	11
1.6 Técnica Fotopiroeléctrica	14
CAPITULO 2 “Microscopia Fotopiroeléctrica”	
2. Introducción	17
2.1 Resolución en Microscopia Fotopiroeléctrica	18
2.2 Montaje Experimental Piroeléctrico	18
2.3 Calibración	20
2.4 Aplicaciones	21
2.4.1 Imágenes Obtenidas de Diente humano	21
2.5 Separación de Fase	24
CAPITULO 3 “Cavidad resonante de Ondas Térmicas para medir difusividad térmica de líquido”	
3. Introducción	25
3.1 Montaje experimental	26
3.2 Calibración	29
3.3 Aplicaciones	31
3.3.1 Muestras	32
3.3.2 Resultados y Discusión	32
Referencias	40
Conclusiones y Perspectivas	42
Apéndice 1 “Tiempos de Muestreo y Control Automático de Instrumento MICROBIDA”	44
Apéndice 2 “Productos de Investigación”	55

Resumen

Las técnicas fototérmicas, han sido utilizadas para medir diferentes propiedades físicas de materiales y, en ocasiones, para estudiar diferentes procesos fisicoquímicos que tienen lugar en ellos. En este trabajo de Tesis de doctorado se muestra la implementación de montajes experimentales para la medición de la difusividad térmica en líquidos, y para realizar microscopia fototérmica, ambas utilizando la técnica fototérmica llamada fotopiroeléctrica.

En el montaje de microscopia fotopiroeléctrica, denominado MICROBIDA (microscopio bidireccional automatizado), se obtuvieron imágenes de material biológico usando la señal fotopiroeléctrica medida con un sensor de PVDF. Se demostró que se puede hacer un mapeo en profundidad variando la longitud de penetración de la onda térmica y midiendo tanto en los canales de amplitud y fase como los de la señal en fase y en cuadratura.

También se montó un arreglo denominado cavidad resonante de ondas térmicas, totalmente automatizado, para medir difusividad térmica en muestras líquidas, a partir del barrido en el espesor de la muestra. Un detector piroeléctrico de LiTiO_3 es utilizado en este arreglo. Las potencialidades de este montaje fueron validadas a través de mediciones en muestras patrón y el mismo fue aplicado al estudio de la degradación de infusiones de café sometidas a ciclos de calentamiento-enfriamiento.

Introducción

Las técnicas fototérmicas agrupan un conjunto de métodos experimentales basados principalmente en la conversión de energía electromagnética en calor. En ellas se hace incidir energía luminosa de forma periódica sobre el material investigado siendo parte de ella absorbida y parcialmente transformada en calor. La temperatura del material varía entonces con la misma periodicidad que lo hace la radiación incidente, induciendo cambios en los parámetros del material (y/o del medio en el que se encuentra) dependientes de ella. La detección de estas variaciones es la base de las diferentes técnicas experimentales. En particular, en la técnica fotopiroeléctrica las variaciones de temperatura pueden ser detectadas directamente debido a que el sensor piroeléctrico experimenta cambios en su polarización espontánea en respuesta a variaciones de temperatura, los que se traducen en una señal de voltaje.

Recientemente se ha reportado acerca de la posibilidad de, escaneando la superficie de un material con un haz de luz modulado que provoca la generación de ondas térmicas, hacer un mapeado subsuperficial de la muestra para detectar detalles no observables mediante otras técnicas de microscopía de manera no destructiva. Eso se debe a la dependencia que tiene la atenuación de las ondas térmicas de la frecuencia de modulación de la radiación. Estas imágenes han sido obtenidas con anterioridad mediante técnicas ópticas, por ejemplo midiendo los cambios en la intensidad de un haz de luz láser que se refleja en la muestra o a través de la detección de la radiación infrarroja (de cuerpo negro) emitida por el material. Estas técnicas son relativamente costosas por cuanto involucran dispositivos sofisticados para la detección. Por otra parte, es bien conocido que la difusividad térmica de los materiales es un parámetro muy sensible a cambios estructurales, cambios de fase, imperfecciones, contaminación, etc. que pueda tener lugar en un material. Los materiales en estado líquido se usan frecuentemente en la industria y en la vida cotidiana, por ejemplo, muchos alimentos se consumen en ese estado de agregación. La detección fotopiroeléctrica de ondas térmicas se ha propuesto como una variante experimental para medir ese

parámetro termofísico. Inspirados en estas cuestiones, en este trabajo partimos entonces de las siguientes hipótesis:

Hipótesis

- i- Es posible obtener imágenes subsuperficiales utilizando sensores piroeléctricos colocados en contacto con la muestra a investigar.
- ii- La técnica fotopiroeléctrica tiene la sensibilidad necesaria para estudiar transformaciones químico-físicas que pueden tener lugar en líquidos a través de la medición de la difusividad térmica.

Para demostrarlas nos planteamos los siguientes objetivos generales:

Objetivos generales

- 1- Hacer el montaje experimental de la técnica fotopiroeléctrica que permita obtener imágenes subsuperficiales en materiales sólidos (microscopio fotopiroeléctrico) y demostrar la viabilidad de ello.
- 2- Aplicar el microscopio para la obtención de imágenes en sistemas biológicos de interés.
- 3- Montar la técnica fotopiroeléctrica para mediciones variando el espesor de la muestra (resonador de ondas térmicas) y demostrar que puede aplicarse para medir difusividad térmica en líquidos.
- 4- Aplicar el resonador de ondas térmicas al estudio de la degradación en muestras de infusiones de café.

Algunos de los productos obtenidos durante la realización de esta tesis fueron:

En el Capítulo 1 se veremos una introducción basada en el marco teórico estudiado de las técnicas fototérmicas en general haciendo hincapié en las usadas en esta tesis. En el Capítulo 2 y 3 se mostraran los resultados en términos de instrumentación y análisis experimental de microscopia fotopiroeléctrica y cavidad resonante de ondas térmicas para difusividad de líquidos.

Publicaciones Internacionales:

- B. R. Briseño-Tepepa, E. Marin, E. San Martin Martinez, A. Cruz-Orea, “Thermal Wave resonator Cavity Applied to the Study of the Thermal Diffusivity of Coffe Infusions”, Int. J. Thermophys 30:1591-1597(2009).
- B. Briseño Tepepa, E. Marin, M.M. Mendez Gonzalez', A. Cruz Orea, F. Sánchez Sinéncio, ”Superficial and In-depth Images of Biological Sample Using Photopyroelectric Microscopy”, Advanced Summer School in Physics 2007, Frontiers in Contemporary Physics, American Institute of Physics, Conference Proceedings, Vol. 960, pp. 216-221 (2007).
- B. R. Briseno-Tepepa, J.L. Jimenez-Perez, R. Saavedra, R. Gonzalez-Ballesteros, E. Suaste, A.Cruz-Orea, “Photopyroelectric Microscopy of Plants Leaves” Int. J. Thermophys. 29:2200-2205(2008).Resultado previo del trabajo de Maestría.
- Arturo Domínguez Pacheco · Claudia Hernández Aguilar · Alfredo Cruz Orea · Blanca R. Briseño-Tepepa · Feliciano Sánchez Sinéncio · Efrain Martínez Ortíz · Justo P. Valcarcel, ”Evaluation of Wheat and Maize Seeds by Photoacoustic Microscopy, Int. J. Thermophys. 30:2036-2043(2009)

Publicaciones Nacionales:

- B. Briseño Tepepa,,”Cavidad resonante para determinación de difusividad”,2do. Simposium de Tecnología Avanzada Ciudad de México, Libro de Resúmenes p.36 (2008)

- B. Briseño Tepepa, E. Marín, , A. Cruz Orea ,”Determinación de Difusividad en Aceites Comestibles”,1er. Simposium de Tecnología Avanzada Ciudad de México, Libro de Resúmenes p.46(2008)

Ponencias:

- B. Briseño Tepepa ” Puesta a punto de sistema para obtención de difusividad de líquidos”,X Taller Avances de Investigación (Diciembre-2007).
- B. Briseño Tepepa,,”Cavidad resonante para determinación de difusividad”,1er. Simposium de Tecnología Avanzada Ciudad de México, Junio (2008).
- B. Briseño Tepepa, E. Marín, M.M. Méndez-González, A.Cruz-Orea Microscopia Fotopiroeléctrica en material biológico Libro de resúmenes del XXVII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, p. 135. Oaxaca Oax., 24 al 28 de septiembre de 2007.
- B. Briseño Tepepa, E. Marín, A. Cruz-Orea Cavidad resonante de ondas térmicas para la obtención de difusividad térmica Libro de resúmenes del XXVII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, p. 136. Oaxaca Oax., 24 al 28 de septiembre de 2007.
- B. Briseño-Tepepa, E. Marín, M.M. Méndez-González, A. Cruz- Orea, F. Sánchez-Sinencio “Superficial and In-depth images of a biological simple using photopyroelectric microscopy” Advanced Summer School in Physics 2007, Physics Department, CINVESTAV-IPN
- B. Briseño Tepepa, E. Marín, A. Cruz-Orea “Thermal Wave Resonator Cavity applied to the study of thermal diffusivity of coffee infusions” 18th European Conference of Thermophysical properties, August 31-September 4, 2008. Pau, France

Abstract

The photothermal techniques have been used to measure different physical properties of materials, and occasionally, to the study of different physico-chemical processes that occur in them. This doctorate thesis shows the implementation of two experimental setups, one of them to measure the thermal diffusivity of liquid samples, and the other to perform photothermal microscopy, both experimental setups used the photothermal method called photopyroelectric. The photothermal microscope arrangement, called MICROBIDA (automated bidireccional microscope), was applied to obtain photothermal images of biological samples using a PVDF pyroelectric sensor. We demonstrated that a mapping in depth can be performed by varying the penetration depth of thermal waves and measuring in the Lock-In amplifier both amplitude and phase signals and also the in- phase and quadrature signals. For the measurement of thermal diffusivity of liquid samples a fully automated system, a so-called thermal wave resonator cavity, was mounted, and the measurements were performed by scanning the sample thickness. A LiTiO_3 pyroelectric sensor was used in this array. The potential of this experimental set up was validated by the measurements performed in test samples of known thermal properties and it has been applied to the study of degradation of coffee infusions subjected to heating-cooling cycles.

Índice de Tablas y Figuras

Figura 1.1 Algunos efectos fototérmicos	2
Figura 1.2 Mecanismos de Transferencia de Calor	4
Figura 1.3 Reflexión y refracción de ondas térmicas	9
Figura 2.1 Defectos detectables con formación de imágenes térmicas	17
Figura 2.2 Montaje experimental del microscopio fotopiroeléctrico	19
Figura 2.3 Boleto ráscale	21
Figura 2.4 Imagen diente humano	22
Figura 2.5 Imágenes microscópicas térmicas de diente	23
Figura 2.6 Imágenes Fotopiroeléctricas con diferentes ángulos de fase	24
Figura 3.1. Arreglo experimental del dispositivo para medir difusividad.	26
Figura 3.2 Montaje experimental en laboratorio	27
Figura 3.3 Laser diodo, celda de latón y sensor PVDF	28
Figura 3.4. Resultados experimentales difusividad de agua destilada	30
Figura 3.5 Resultados experimentales difusividad de aceite de oliva.	30
Figura 3.6 Resultados experimentales para validación de glicerol	31
Figura 3.7 Arreglo experimental en el Reflux	37
Figura 3.8. Difusividad Térmica vs longitud de cavidad	38
Figura 3.9. Difusividad en función de ciclos de calentamiento	38
Figura 3.10 pH vs ciclos de degradación de infusión en muestras de café	39
Figura 3.11 Típica DSC mostrando las regiones de cada ciclo de calentamiento	39
Tabla 3.1 Difusividad térmica medida vs reportadas en literatura	29
Tabla 3.2 Cantidad de muestras degradadas vs tiempo	37

Capítulo 1

Técnicas Fototérmicas

1. Introducción

Las técnicas fototérmicas son métodos experimentales muy versátiles para el estudio de materiales ya que pueden aplicarse a la caracterización de sólidos, polvos, líquidos, pastas, geles, gases, etc. [1, 2]. En los últimos años su aplicación se ha ido difundiendo gradualmente hacia una gran variedad de campos como la ciencia de materiales, la agricultura, la medicina, las ciencias ambientales, etc [2, 3]. Se ha demostrado que las técnicas fototérmicas constituyen uno de los métodos más efectivos para realizar estudios no destructivos en la materia permitiendo, entre otras cosas, la medición de propiedades ópticas y térmicas que mediante la aplicación de técnicas convencionales sería muy difícil realizar.

Los fenómenos fototérmicos forman una clase muy general de fenómenos físicos en los cuales la energía luminosa, al ser absorbida por un material, es transformada en calor vía procesos de desexcitación no radiactivos. El diseño básico de un experimento fototérmico consiste en una fuente de radiación cuyo haz de luz es modulado y se hace incidir sobre una muestra, generando en su interior ondas térmicas, las cuales, al ser detectadas, son transformadas en una señal eléctrica que posteriormente es amplificada. Comúnmente se dispone de un sistema de almacenamiento de datos, conectado a dicho amplificador, para llevar a cabo el posterior análisis de la información obtenida.

Las técnicas fototérmicas pueden aplicarse para medir diferentes propiedades de materiales o para estudiar diferentes procesos cinéticos fisicoquímicos que tienen lugar en ellos [4]. Para comprender por qué esto es posible es necesario observar que el proceso de generación de una señal fototérmica consta de tres pasos fundamentales, que dependen a su vez de un grupo particular de estas propiedades:

- 1- Absorción de la radiación luminosa: Este proceso depende de las propiedades ópticas de la muestra, entre ellas del coeficiente de absorción óptico, que determina cuánta energía luminosa absorbida para radiación electromagnética de una determinada longitud de onda.
- 2- Transformación de la energía luminosa en calor. Este mecanismo depende de los aquellos mediante los cuales los átomos y moléculas que componen el material investigado realizan dicha transformación, y por lo tanto de las propiedades que los caracterizan. La eficiencia de conversión, es decir, la razón o cociente entre la energía total absorbida y la porción de ella transformada en calor, es una de estas propiedades.
- 3- Difusión del calor generado a través de la muestra, que depende de propiedades, como la conductividad térmica, k , la capacidad calorífica por unidad de volumen, $C=\rho c$, donde ρ es la densidad y c el calor específico, la difusividad térmica, $\alpha=k/C$, y la efusividad térmica, $\varepsilon=(kC)^{1/2}$.

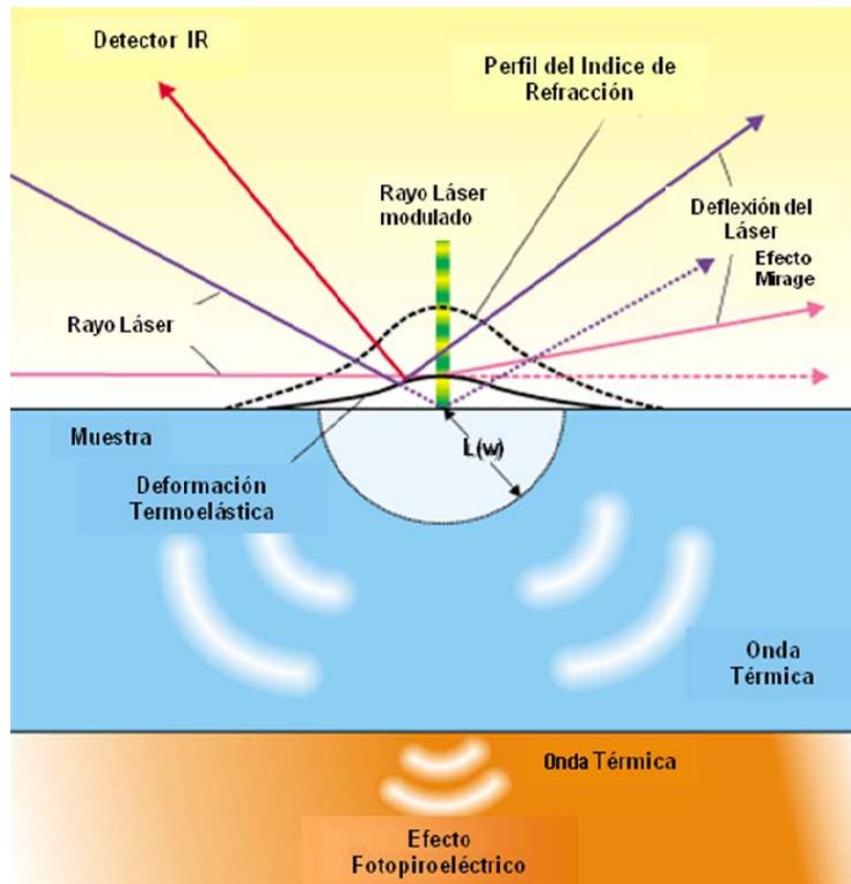


Figura 1.1 Algunos efectos fototérmicos

A las variaciones periódicas de la temperatura de la muestra se les denomina **ondas térmicas**. Como resultado del calentamiento periódico en el material también variarán sus propiedades y las del medio circundante que sean dependientes de la temperatura. La detección de estas variaciones constituye el fundamento de las diferentes Técnicas Fototérmicas. Como ellas dependen de las propiedades mencionadas arriba, se pueden diseñar experimentos para su evaluación.

Por lo tanto las ondas térmicas pueden ser detectadas de varias maneras, directa (por medio de sensores de temperatura como los piroeléctricos en la llamada Técnica Fotopiroeléctrica o midiendo la radiación de cuerpo negro emitida periódicamente en la denominada Radiometría Infrarroja) o indirectamente (por ejemplo midiendo la desviación de un haz de prueba debida a cambios en el índice de refracción en la técnica Mirage o en la de Lente Térmica, midiendo la deflexión superficie del material debida a su expansión térmica, detectando los cambios periódicos en su reflectancia óptica o detectando ondas acústicas en el gas que rodea la muestra –técnica fotoacústica-, entre otras).

1.1. Mecanismos de transferencia de calor.

Cuando existe una diferencia de temperatura en un medio o entre cuerpos, ocurrirá una transferencia de calor. En sólidos, la energía térmica es transferida por las vibraciones de la red (fonones o por electrones libres, principalmente), mientras que en gases y líquidos la transferencia de calor tiene lugar a través del movimiento de los átomos o moléculas que los componen. La transferencia de calor de o hacia un material puede ocurrir por una combinación de procesos, conducción, convección y radiación. La Figura.1.2 muestra esquemáticamente estas tres formas de transferencia de calor.

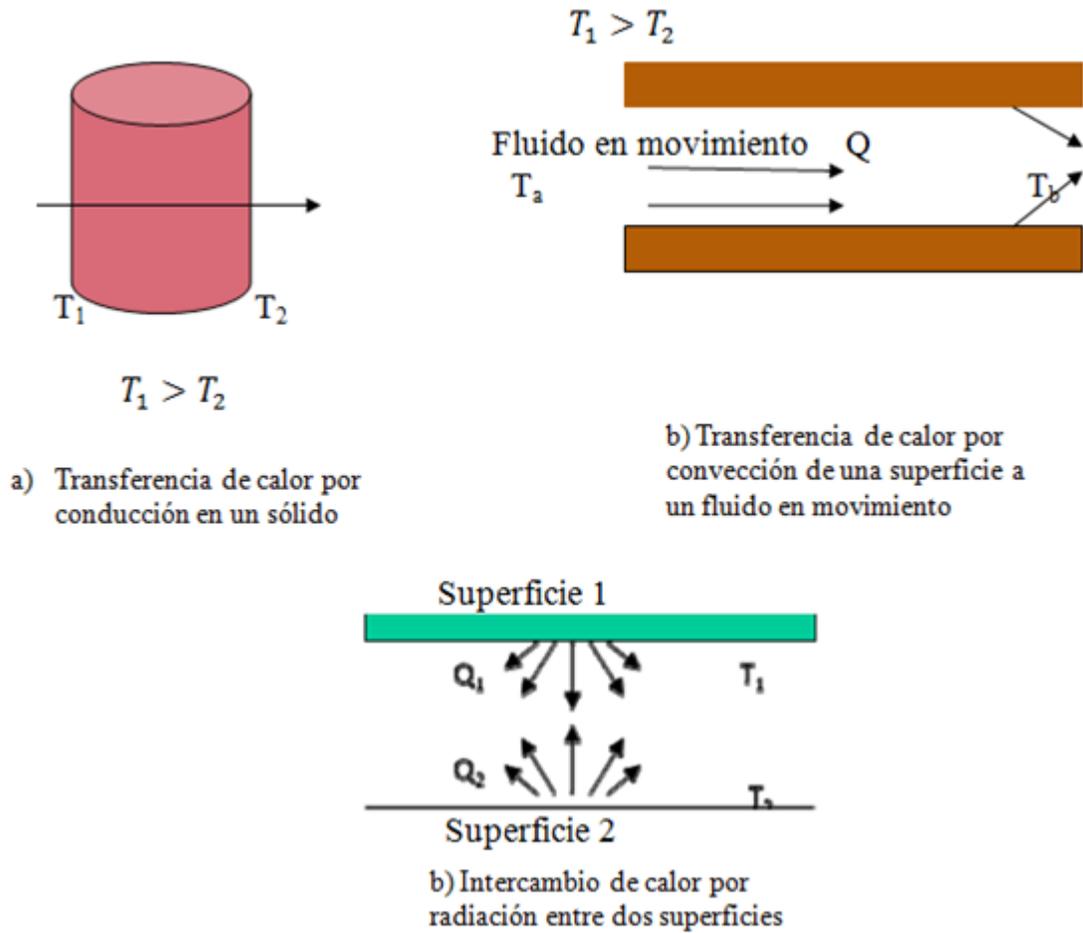


Figura 1.2 Mecanismos de Trasterferencia de calor

Transferencia de calor con convección

La transferencia de calor por convección tiene lugar involucrando partes móviles de un fluido, y para la convección libre se describe por la ecuación conocida como la Ley de enfriamiento de Newton,

$$Q = h(T_a - T_b) \tag{1.1}$$

donde $Q(Wm^{-2})$ es el flujo de calor por convección, proporcional a la diferencia de temperatura entre los cuerpos o partes del material entre los que tiene lugar y la constante

de proporcionalidad $h (Wm^{-2}k^{-1})$ es el coeficiente de transferencia de calor por convección. Para la convección forzada la descripción del problema se vuelve más complejo por la cantidad de ecuaciones que deben involucrarse para tener en cuenta los transportes de masa y de energía y el movimiento físico del fluido.

Transferencia de calor por radiación

Tiene lugar a través de ondas electromagnéticas y por ello no es necesario un medio específico entre las partes involucradas, es decir, puede tener lugar a través del vacío. El flujo de calor Q emitido por un cuerpo está dado por la ley de Stefan-Boltzman

$$Q = \varepsilon\sigma T^4 \quad (1.2)$$

Donde T es la temperatura (K) de la superficie, σ es la constante de Stefan-Boltzman ($5.67 \times 10^{-8} Wm^{-2}K^{-4}$) y ε es la emisividad la superficie real que caracteriza sus propiedades radiativas.

Transferencia de calor por conducción

La transferencia de calor por conducción se describe por la ecuación conocida como la ley de Fourier. Para un flujo de calor unidimensional en un sólido el flujo de calor por conducción se describe mediante la ecuación [5]

$$Q = -k \frac{\partial T}{\partial z} \quad (1.3)$$

donde $Q(Wm^{-2})$ es el flujo de calor, $\frac{\partial T}{\partial z}$ es el gradiente de temperatura y k es la constante de proporcionalidad entre ellos, que es la propiedad de transporte conocida como la conductividad térmica ($Wm^{-1}K^{-1}$) y es una característica particular de cada material. El signo negativo es consecuencia del hecho que el calor es transferido en el sentido decreciente de la temperatura.

Cuando la transferencia de calor por conducción tiene lugar en presencia de fuentes periódicas hay que hacer uso de la Ley de Conservación de la Energía para describir el balance del flujo energético. Si esta ley es combinada con la de Fourier se obtiene la Ecuación de Difusión de Calor (segunda Ley de Fourier) que tiene la forma [5]

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} \quad x > 0, t > 0 \quad (1.4)$$

Donde t es el tiempo y α es la difusividad térmica

$$\alpha = k/C \quad (1.5)$$

$$C = \rho c \quad (1.6)$$

es la capacidad calorífica específica (por unidad de volumen)

ρ es la densidad del material y c su calor específico. Debemos también definir en este punto la efusividad térmica como

$$\varepsilon = (kC)^{1/2} \quad (1.7)$$

1.2. Ondas térmicas

Para saber cómo depende la señal fototérmica de las propiedades del material es necesario resolver la ecuación de difusión de calor con las condiciones de frontera apropiadas en cada caso particular. Para describir las características fundamentales de las ondas térmicas es conveniente analizar la solución de esta ecuación en un caso relativamente sencillo de analizar, por ejemplo el de un medio semi-infinito con una fuente de calor periódica en su superficie. Pero antes de abordar ese aspecto debemos recordar algunas cuestiones básicas de la transferencia de calor.

Consideremos un sólido homogéneo e isotrópico (sus propiedades son constantes en todo su volumen y a lo largo de cualquier dirección) cuya superficie es calentada uniformemente (de forma tal que el tratamiento unidimensional del problema sea válido) por una fuente de intensidad modulada periódicamente de la forma $I_o(1 + \cos(\omega t))/2$, donde

I_o es la intensidad (W/m^2), ω la frecuencia angular de modulación y t el tiempo.

La distribución de temperatura en el interior del sólido con difusividad térmica α puede obtenerse resolviendo la ecuación de la difusión del calor

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = 0 \quad , x > 0, \quad t > 0 \quad (1.8)$$

con la condición de frontera

$$-k \left. \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = \text{Re} \left[\frac{I_o}{2} \exp(i\omega t) \right] \quad (1.9)$$

donde $i = (-1)^{1/2}$ es la unidad imaginaria

Esta condición expresa que la energía térmica generada en la superficie del sólido es disipada hacia su interior mediante difusión.

La solución de interés en el caso que nos ocupa es la periódica. Si la separamos de la parte espacial de la solución, la temperatura puede escribirse como:

$$T(x,t) = \text{Re}[\Theta(x)\exp(i\omega t)] \quad (1.10)$$

Sustituyendo en (1.8) se obtiene

$$\frac{d^2 \Theta(x)}{dx^2} - q^2 \Theta(x) = 0 \quad (1.11)$$

donde

$$q = \sqrt{\frac{i\omega}{\alpha}} = (1+i) \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} = \frac{(1+i)}{\mu} \quad (1.12)$$

y

$$\mu = \sqrt{\frac{2\alpha}{\omega}} \quad (1.13)$$

que es la longitud de difusión térmica, sobre cuyo significado físico veremos más adelante.

La solución general de la ecuación (1.10) es

$$\Theta(x) = \frac{I_o}{2\varepsilon\sqrt{\omega}} \exp\left(-\frac{x}{\mu}\right) \exp\left[-i\left(\frac{x}{\mu} + \frac{\pi}{4}\right)\right] \quad (1.14)$$

y

$$T(x,t) = \frac{I_o}{2\varepsilon\sqrt{\omega}} \exp\left(-\frac{x}{\mu}\right) \exp\left[-i\left(\frac{x}{\mu} - \omega t + \frac{\pi}{4}\right)\right] \quad (1.15)$$

tiene el significado de una onda plana denominada onda térmica.

El parámetro μ , la longitud de difusión térmica de la onda, es la distancia a la cual su amplitud se reduce “e” veces con relación a su valor en $x=0$. La onda térmica es, por tanto, una onda atenuada. El producto $2\pi\mu$ es la longitud de onda. Entre la excitación y la respuesta térmica de la muestra hay un desfase dado por el término $(x/\mu - \pi/4)$ en el exponente complejo. Nótese que este parámetro puede ser variado a voluntad cambiando el valor de la frecuencia de modulación, lo cual será de suma importancia en este trabajo.

En este punto es importante definir dos conceptos muy importantes. Se dice que una muestra es térmicamente fina cuando la longitud de difusión térmica es mucho mayor que su espesor, L , ($\mu \gg L$ o $qL \ll 1$), y térmicamente gruesa cuando ocurre lo contrario ($\mu \ll L$ o $qL \gg 1$).

1.3 Modelo Interferencia de Ondas Térmicas

Existen varias maneras a través de las cuales se pueden detectar estas ondas y muchos modelos disponibles para la interpretación de los resultados experimentales. Uno de estos modelos hace uso de la analogía entre las ondas térmicas y ondas reales para el desarrollo de la llamada técnica de interferometría de ondas térmicas (TWI, por sus siglas en inglés), cuyos antecedentes pueden encontrarse en el trabajo pionero de Bennett y Patty[6] y cuyos principios básicos están bien descritos en el libro de Almond y Patel [4].

1.4 Reflexión y refracción de ondas térmicas

Las ondas térmicas son reflejadas y refractadas en una interfaz al igual que en el caso de ondas acústicas o electromagnéticas.

Consideremos una onda térmica que se propaga desde un medio a otro de propiedades térmicas distintas. En general, la onda térmica tiene la forma

$$T(x,t) = Ae^{-qr+j\omega t} = Ae^{-q(x\cos\theta+y\sin\theta)+j\omega t} \quad (1.16)$$

donde se considera que la frontera entre dos medios es el plano $x=0$ y que el ángulo que hacen las ondas incidente, reflejada y transmitida con el eje “ x ” es θ_i , θ_r y θ_t , respectivamente, como se muestra en la figura 1.3.

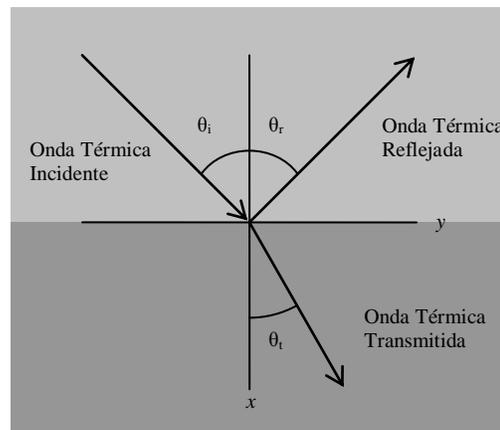


Figura 1.3 Reflexión y Refracción de ondas térmicas

Las expresiones para la onda incidente, reflejada y transmitida están dadas por:

$$\begin{aligned}
 T_i &= A e^{-q_1(x \cos \theta_i + y \sin \theta_i) + j \omega t} \\
 T_r &= R A e^{-q_1(-x \cos \theta_r + y \sin \theta_r) + j \omega t} \\
 T_t &= T A e^{-q_2(x \cos \theta_t + y \sin \theta_t) + j \omega t}
 \end{aligned}
 \tag{1.17}$$

donde R y T son los coeficientes de reflexión y transmisión respectivamente.

Haciendo algunas consideraciones para la continuidad de la temperatura y del flujo de calor en la interfaz, se llega a:

$$\dots \text{la ley de reflexión térmica: } \theta_i = \theta_r \tag{1.18}$$

$$\dots \text{la ley de refracción térmica: } q_1 \sin(\theta_i) = q_2 \sin(\theta_t) \tag{1.19}$$

y a las expresiones para los coeficientes de reflexión y transmisión, dados por:

$$R = \frac{\cos \theta_i - b \cos \theta_t}{\cos \theta_i + b \cos \theta_t} \tag{1.20}$$

$$T = \frac{2 \cos \theta_i}{\cos \theta_i + b \cos \theta_t} \tag{1.21}$$

donde $b = \frac{k_2 q_2}{k_1 q_1} = \frac{k_2 \sqrt{\omega / 2 \alpha_2}}{k_1 \sqrt{\omega / 2 \alpha_1}} = \frac{k_2 \sqrt{k_1 / \rho_1 c_1}}{k_1 \sqrt{k_2 / \rho_2 c_2}} = \frac{\sqrt{k_2 \rho_2 c_2}}{\sqrt{k_1 \rho_1 c_1}} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}$ es una constante

adimensional.

Para incidencia normal ($\theta_i = \theta_r = 0$), los coeficientes de reflexión y transmisión en $x=0$ se reducen a:

$$R_{12} = \frac{1 - b_{12}}{1 + b_{12}}, \quad (1.22)$$

$$T_{12} = \frac{2}{1 + b_{12}}, \quad (1.23)$$

donde $b_{12} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}$ y los subíndices 12 indican que se pasa del medio 1 al medio 2.

1.5 Interferencia

Es bien sabido que en muchas técnicas fototérmicas la energía luminosa modulada en intensidad que incide, se convierte en una serie de pulsos térmicos, u ondas térmicas, que difunden en el volumen de la muestra llevando información acerca de algunas de sus propiedades. Hay varias maneras a través de las cuales se pueden detectar estas ondas y muchos modelos disponibles para la interpretación de los resultados experimentales. Uno de estos modelos hace uso de la analogía entre las ondas térmicas y ondas reales para el desarrollo de la llamada técnica de interferometría de ondas térmicas, cuyos antecedentes pueden encontrarse en el trabajo pionero de Bennett y Patty[6] y cuyos principios básicos, bien descritos en el libro de Almond y Patel[5], se han utilizado en el pasado principalmente para la caracterización de recubrimientos, especialmente para la medición de espesor y de propiedades térmicas[4][5][7][8][9]. El método básicamente supone que la energía de luz incidente es completamente absorbida en la superficie del recubrimiento y se convierte en calor. Las ondas térmicas generadas se propagarán hacia la interfaz recubrimiento-sustrato y después nuevamente hacia la superficie del recubrimiento. Al chocar contra los límites, las ondas térmicas se reflejarán y transmitirán parcialmente lo que originará interferencia entre los trenes de onda correspondientes. La temperatura de la superficie se obtiene sumando todas las ondas que llegan o, de forma directa, resolviendo

las ecuaciones de difusión de calor para cada región del sistema multicapa con las condiciones de frontera correspondientes, como puede consultarse en el conocido modelo de Rosencwaig-Gersho[1]. Uno puede mostrar que la temperatura de la superficie depende de la longitud de difusión térmica y del espesor del recubrimiento, así como del coeficiente de reflexión térmico en la interfaz recubrimiento-sustrato, el cual es función del cociente de las efusividades térmicas del sustrato y el material de recubrimiento[8]. Las ondas térmicas se detectan principalmente utilizando un detector de infrarrojos que permite realizar mediciones no destructivas y sin contacto, de la radiación térmica modulada (radiación de cuerpo negro) emitidas desde la superficie del material. El análisis de recubrimientos por medio de experimentos basados en calentamientos periódicamente modulados han sido realizados por varios autores, pero pocos trabajos se han realizado en el campo de la TWI bajo excitación transitoria (escalón), aunque mediciones [9][10] hechas utilizando técnicas transitorias (tales como método de Flash[9]) pueden ser atribuidas al efecto de múltiples reflexiones internas en las interfaces, como se ha demostrado en otros trabajos[9].

Aunque desde principios de los años ochenta del siglo pasado, la técnica de TWI ha sido reconocida como una herramienta bien establecida para la caracterización de sólidos y nuevas metodologías para el procesamiento de datos[9][10] surgen regularmente en el campo, el concepto de interferencia de ondas térmicas ganó considerable atención para aplicaciones en fase gaseosa y líquida sólo después de que Shen y Mandelis[11] demostraran la viabilidad de detectar la propagación de una onda térmica a través del espacio entre dos paredes, una actuando como generador y la otra como un sensor de temperatura, mostrando la posibilidad de evaluar las propiedades térmicas del material de la cavidad. La señal medida depende considerablemente de la frecuencia de modulación y la longitud de la cavidad. Por lo tanto, experimentalmente, pueden realizarse barridos en longitud o en frecuencia. Ha sido demostrado [12] que la variante de barrido del espesor de la cavidad ofrece varias ventajas porque la función de transferencia ligada a la parte instrumental, que depende de la frecuencia, permanece constante durante el experimento, quedando fijo, por lo tanto, el ancho de banda de ruido durante todo el análisis. Se puede observar la existencia de máximos y mínimos tanto en la componente en fase como en cuadratura (o parte real e imaginaria, respectivamente) de la señal del amplificador lock-in, en el análisis de la cavidad tanto en un barrido en frecuencia como en uno en longitud. En

las obras anteriormente mencionadas [11][13] los autores han demostrado cómo la posición de estos máximos y mínimos están relacionados con la difusividad térmica del líquido de la cavidad permitiendo su determinación con alta precisión y de una manera rápida y fácil. Ese parámetro puede ser también determinado por ajuste de los datos teóricos y los datos experimentales. La diferencia relativa entre los valores de difusividad térmica obtenidos por ambos métodos es menos de 0,5 % según Shen, Mandelis y Ashe[14], que utilizaron ajustes numéricos a polinomios de orden 11 a los datos experimentales para obtener una ecuación que describe la curva experimental que permite la determinación precisa de las posiciones de los puntos extremos. La precisión de sus resultados se demostró con mediciones en varios gases donde se obtuvieron las difusividades térmicas con cuatro cifras significativas y con una gran reproducibilidad, lo que tal vez haga de éste método el más preciso hasta la fecha para este propósito. Una desventaja del método de ajuste de los puntos extremos podría ser la necesidad de lograr picos de resonancia bien definidos para mediciones precisas. Muy bajas frecuencias conducen a señales fuertes pero con picos planos, mientras que para las frecuencias altas los picos son bastante definidos, pero se compromete la razón señal/ruido[15]. El hecho de que las fórmulas matemáticas que describen las posiciones de los puntos extremos sean similares a las condiciones “antinodales” para ondas estacionarias en un resonador de tubo han conducido a pensar en el concepto de "resonador de cavidad de ondas térmicas", ampliamente utilizado en obras anteriores por Mandelis y sus colaboradores para diseñar su dispositivo experimental, para el cual algunas aplicaciones fueron explicadas en un estudio recientemente publicado[14] acerca de cavidades de ondas térmicas y dispositivos basados en detección piroeléctrica. Estas aplicaciones van desde mediciones de difusividad térmica en líquidos y estudios termodinámicos[14] hasta aplicaciones potenciales relacionadas con mediciones de la emisividad de infrarrojos (IR) efectiva[14] en líquidos, teniendo en cuenta la radiación térmica emitida por la pared calentada del dispositivo en el modelo teórico utilizado para ajustar los datos experimentales, entre otros. La transferencia de calor de radiación dentro de la cavidad fue considerada anteriormente por el mismo grupo para el caso de muestras gaseosas, lo que permite la medición de la emisividad IR de una franja metálica resistiva de película delgada utilizada como fuente de ondas térmicas por medio de su calentamiento Joule periódico[14]. Asimismo, la determinación de absorción óptica en bulto y superficial han

sido mostrados en otros trabajos [14] (en particular en cristales de $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$) utilizando dos cavidades térmicas en la misma configuración interferométrica.

El potencial uso del modelo de TWI para el análisis de combustibles [14] ha sido reconocido en otros lugares. Un panorama histórico sobre la evolución de la cavidad de ondas térmica puede encontrarse en el trabajo de Mandelis et al. [13] y en el de Marin y Vargas [16].

1.6. Técnica Fotopiroeléctrica

En esta tesis nos basaremos fundamentalmente en la detección de ondas térmicas utilizando sensores piroeléctricos, por lo que en esta sección describiremos las características principales de la denominada técnica fotopiroeléctrica. Un material piroeléctrico es aquel que tiene la capacidad de detectar cambios de temperatura. Estos sensores, producen cargas eléctricas superficiales cuando son calentados. La señal eléctrica que de ellos se obtiene, proviene de la remoción de esta carga mediante electrodos metálicos colocados en la superficie del material. Un cambio de temperatura en el material produce un cambio en la carga de la polarización. Entonces se genera una señal eléctrica que es proporcional a la tasa de cambio de la carga, y por esta razón no puede ser empleado para medir temperaturas fijas. Los materiales fotopiroeléctricos, por tanto, son aquellos que como resultado de cambios de temperatura, cambian su polarización, produciendo un momento dipolar neto que se traduce en una caída de voltaje [17]

Existen sensores piroeléctricos hechos a partir de cristales piezoeléctricos, donde los cambios de temperatura inducen tensiones en el cristal, lo que genera cargas sobre la superficie del cristal o lo que se conoce como el efecto piezoeléctrico. También se emplean polímeros como sensores de temperatura tales como el (fluoruro de polivinideno), en forma de películas delgadas. Estos materiales, son tratados de manera que se conviertan en dieléctricos polarizados permanentemente. Tales materiales, se conocen como electretos y funcionan también como materiales piezoeléctricos.

Los electretos dipolares son polarizados generalmente por aplicación de un campo eléctrico al material a temperaturas ambiente o mediante un cambio de temperatura alta a temperatura baja, seleccionando previamente las temperaturas alta y baja más apropiadas, de acuerdo a las características del material[17].

Algunas ventajas de la técnica del piroeléctrico respecto a la técnica fotoacústica (la cual se puede utilizar en las mismas aplicaciones) son:

- ✓ Se obtiene una sensibilidad similar o mejor que la posible con el micrófono
- ✓ El Piroeléctrico responde a un mayor rango de frecuencias desde mHz hasta MHz
- ✓ El transductor puede ser operado en un mayor rango de temperaturas
- ✓ La configuración muestra-transductor es compacta y puede ser usada en experimentos con espacios limitados.

En la técnica fotopiroeléctrica la muestra es colocada en contacto con el sensor piroeléctrico (en el caso de sólidos se usa pasta térmica para garantizar un buen contacto térmico y mecánico) y puede ser utilizada en dos configuraciones fundamentales.

- i- Configuración directa o frontal: La radiación modulada se hace incidir sobre la superficie de la muestra. Esta variante es utilizada en espectroscopía, pero también para medición de la difusividad térmica de materiales ópticamente opacos, que es la variante de interés para los objetivos de esta Tesis. Si el sensor es térmicamente fino y la muestra térmicamente gruesa, la señal medida vendrá dada por[17]:

$$V(\omega) = V_0(\omega) \exp(-qL) \exp(-\omega\tau - \phi) \quad (1.24)$$

Donde ϕ es un desfase y V_0 un factor de proporcionalidad complejo, ambos dependientes de la frecuencia de modulación. Si se realiza una medición de la amplitud, A , y la fase, Φ , de la señal fotopiroeléctrica en función del espesor L de la muestra a una frecuencia de modulación prefijada, puede demostrarse que:

$$\ln(A) = -L/\mu + c \quad (1.25)$$

y

$$\Phi = -L/\mu + \phi, \quad (1.26)$$

Donde c es una constante independiente de L . Por tanto, el coeficiente μ puede determinarse a partir de la pendiente de una gráfica de $\ln(A)$ vs. L o de Φ vs. L . De su valor se puede determinar entonces el de la difusividad térmica del material.

- ii- Configuración inversa o trasera: La radiación modulada se hace incidir sobre la superficie del piroeléctrico, que actuará como fuente y sensor de ondas térmicas simultáneamente. Ahora la señal dependerá de la efusividad térmica de la muestra y será independiente de sus propiedades ópticas.

En ambas variantes, si se excitan las ondas térmicas haciendo un barrido de la superficie de la muestra o del sensor y para cada punto de incidencia del haz se monitorea la señal fotopiroeléctrica, se puede hacer un registro de la amplitud y la fase de la señal en función de la posición del haz incidente durante el barrido, a esta variante se le denominará en esta Tesis Microscopía Fotopiroeléctrica.

Microscopia Fotopiroeléctrica

2. Introducción

Como mencionamos en el capítulo anterior la microscopía fotopiroeléctrica permite obtener imágenes a partir de la detección de ondas térmicas. Esas imágenes dependerán de la distribución de propiedades térmicas del material a través de su espesor y en el caso de la configuración de detección directa también de sus propiedades ópticas. Como la existencia de defectos, impurezas, hendiduras, huecos, delaminaciones, etc. (Figura 2.1.) puede reflejarse en cambios en esas propiedades, mediante esta técnica es posible percatarse de ellos de manera no invasiva [1], a diferencia de técnicas convencionales donde en muchos casos es necesario remover capas de material para ver en su interior (en la microscopía óptica, por ejemplo, la distancia efectiva está determinada por la longitud de penetración óptica, lo que la hace inapropiada en el caso de materiales muy opacos, donde esa distancia puede ser de algunos micrómetros).

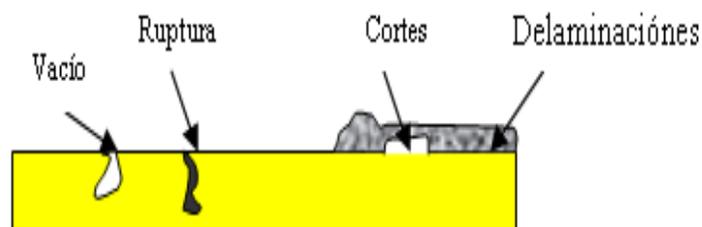


Figura. 2.1 Defectos que podemos detectar con la formación de imágenes térmica.

2.1 Resolución en Microscopia Fotopiroeléctrica

La resolución obtenible con ondas térmicas está determinada por su longitud de onda

$$\lambda = 2\pi\mu \quad (2.1)$$

Por su parte, la longitud de penetración óptica viene dada por el inverso del coeficiente de absorción óptico del material a la longitud de onda de la radiación usada para la excitación de ondas térmicas. Mientras que la primera puede ser variada mediante la frecuencia de modulación la segunda se varía cambiando la longitud de onda de la radiación. Ambas deben ser prefijadas convenientemente para facilitar la correcta interpretación de los datos experimentales. Generalmente se desea que la penetración óptica sea fija en algunas micras garantizando que la muestra sea ópticamente opaca a la radiación incidente. Por otro lado se utiliza un objetivo de microscopio para enfocar el haz incidente hasta obtener un diámetro del haz del orden de algunas micras, esto se referiría a la resolución óptica lateral, la cual también es importante en la resolución del microscopio. En este sentido se desea garantizar que el diámetro del haz incidente y la distancia entre los puntos de incidencia de la luz sean mucho mayores que la longitud de difusión térmica para evitar que las ondas térmicas se superpongan. Esta condición puede ser fácil de cumplir para muchos metales con bajas frecuencias de modulación enfocando óptimamente. [18]

2.2. Montaje Experimental.

Un diagrama esquemático del microscopio fotopiroeléctrico que hemos diseñado y montado se muestra en la figura 2.2. En este arreglo la fuente de excitación es un diodo láser (LaseCF™, Pro-Lite Technology), de longitud de onda 650 nm, modulado en intensidad a una frecuencia fija por el oscilador de referencia de un Amplificador Lock-in SR850 (Stanford Research Systems) con el cual es medida la amplitud y la fase de la señal proveniente del sensor, midiendo en modo voltaje. El rayo láser barre un área de aproximadamente 1cm² (el mínimo tamaño del spot del láser era aproximadamente de 0.05mm.). El sensor piroeléctrico (Measurement Specialties) es del tipo PVDF metalizado con Cu y Ni, con un espesor de 25μm, y es cubierto uniformemente con una capa fina y

homogénea de pasta de silicio para asegurar un buen contacto térmico entre el sensor y la muestra. La celda de detección piroeléctrica se monta en una plataforma x-y completamente automatizada. Una PC fue utilizada para controlar la exploración de la etapa x-y así como para medir la señal Piroeléctrica y mostrar gráficamente su amplitud y fase. Los resultados de las mediciones son después procesados utilizando el programa Origin^{MR} para mostrar la imagen obtenida asignando a cada valor tonalidades de color diferentes.

Cabe mencionar, que todos estos resultados fueron obtenidos del sistema completamente automatizado llamado MICROBIDA (MICROposicionador Bidireccional Automatizado) que se desarrolló en la tesis de maestría y que se ha ido perfeccionando en cuanto al software y hardware para su mejor funcionamiento ver (Apéndice 1).

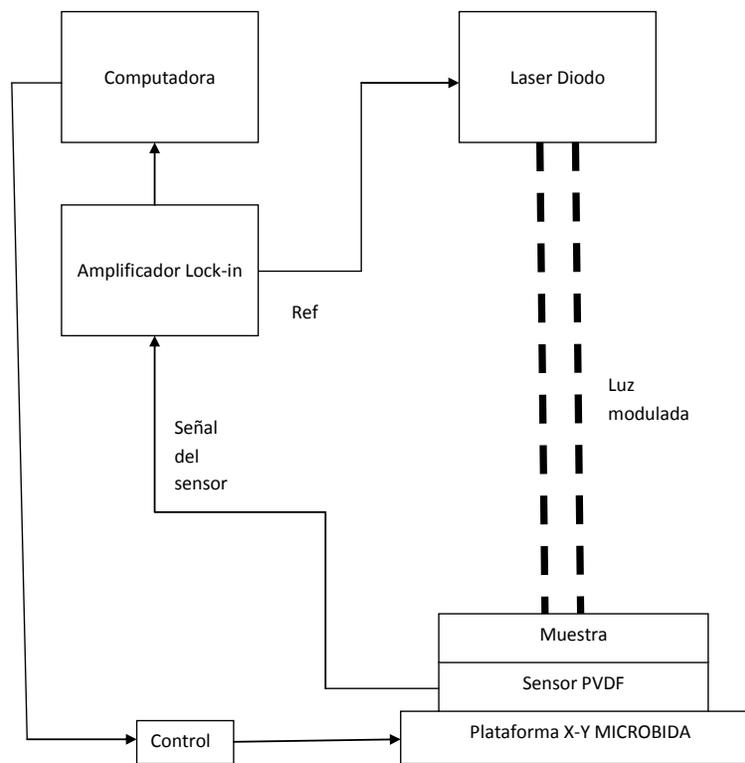


Figura 2.2 Montaje experimental del microscopio fotopiroeléctrico

2.3. Calibración

Para la prueba de funcionamiento del sistema experimental usamos una típica tarjeta o boleto "raspadito", o "ráscale", también conocida como "Rasca y Gana" Figura. 2.3 a), que es una pequeña tarjeta de cartón o plástico con una grilla impresa y cubierta por una sustancia especial que se quita raspando con una moneda u otro objeto. Hay símbolos impresos bajo esta sustancia, tales como números, colores u otros, en cada una de las secciones del boleto. La muestra tiene un espesor de $200\mu\text{m}$ y fue colocada sobre el sensor garantizando un buen contacto térmico con pasta de silicón. El área señalada con la línea de puntos en la figura se escaneó incidiendo el haz modulado de luz directamente sobre la muestra utilizando una frecuencia de modulación de 1.4Hz (si suponemos la difusividad térmica del cartón igual aproximadamente a $\alpha = 0.0018\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ [19] la frecuencia límite entre los regímenes térmicamente fino y grueso (Ec. 2.2) se calcula como

$$f_{\text{corte}} = \alpha / (\pi l^2) \quad (2.2)$$

Ya que con esta frecuencia de modulación la muestra está en el límite de ambos regímenes.

El tamaño de área escaneada fue de $0.5\text{cm} \times 0.8\text{cm}$, la distancia entre cada punto del barrido fue de 0.005cm y el tiempo de medición en cada punto fue de aproximadamente 0.5 segundos. La potencia del laser fue de 25 mW . Por diferencia entre un boleto raspado y otro se pudo medir el espesor de la capa de película ráscale que fue aproximadamente de $6\mu\text{m}$. A la frecuencia de modulación utilizada la longitud de difusión térmica es de $150\mu\text{m}$, por lo que aunque los números están recubiertos, la onda térmica puede propagarse hasta ellos y brindar información sobre sus características.

En la figura 2.3 b) se muestra la imagen obtenida con la amplitud de la señal, donde se muestra un poco borroso el número debajo del recubrimiento especial, pero en la fase, mostrada en c), ya se puede observar mas a detalle ese número.

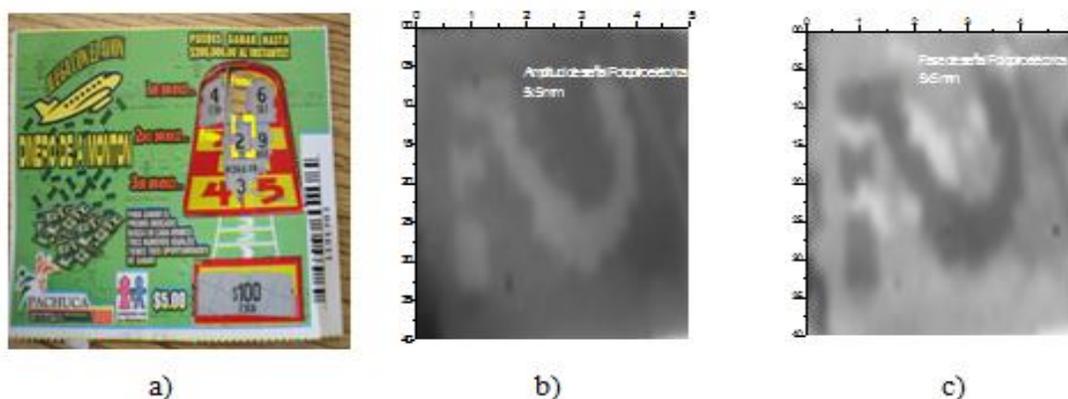


Figura 2.3 Boleto Ráscale a) Muestra con área acotada que indica el barrido en 2D realizado b) Amplitud c) Fase. La resolución de la plataforma x-y fue de 50 micrómetros y el barrido fue realizado a una frecuencia constante de 1.4 Hz.

Cuando se comprobó que el sistema de adquisición de la señal fotopiroeléctrica funcionó bien, se realizaron pruebas con material biológico.

2.4 Aplicaciones

Como parte importante en las aplicaciones de desarrollo instrumental, se trabajó en mi trabajo de Maestría con hojas de un arbusto común de nombre “Trueno” para mostrar su capacidad de no dañar material biológico iluminando el sensor piroeléctrico que está en estrecho contacto térmico con la muestra y logrando imágenes térmicas que nos dan información acerca de las características térmicas en profundidad de las hojas del arbusto en cuestión.[27]

2.4.1 Diente Humano

Las características térmicas y ópticas de las estructuras dentales son debidas principalmente a su composición no homogénea los dientes tienen varias capas del tejido, con diferencias notables ópticas y térmicas en cada una de las capas, por lo cual resulta interesante obtener una imagen térmica en profundidad de un diente humano el cual es el 2do molar superior izquierdo de un hombre de 32 años de edad. Esta pieza fue cortada con un cortador de disco mecánico.

En la figura 2.4 es posible ver una fotografía tomada desde un microscopio óptico de la muestra en cuestión donde el área acotada corresponde al área escaneada por microscopia

fotopiroeléctrica. En este caso fue utilizada la configuración donde la luz modulada incide directamente sobre la muestra y el sensor piroeléctrico es unido a la otra cara con 25 mW de potencia. Para esta potencia la muestra biológica bajo estudio no sufrió daño. La difusividad térmica del diente reportada en la literatura es de $\alpha = 0.0012 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [20]. Como la muestra tiene un espesor de $250 \mu\text{m}$ y la luz fue modulada a 1.2 Hz de frecuencia aseguramos que la muestra es térmicamente gruesa es decir que $L_d/\mu_d > 1$ donde L_d , μ_d son el espesor de muestra y es la longitud de difusión térmica, respectivamente definida como:

$$\mu = (\alpha/\pi f)^{1/2} \quad (2.3)$$

es $170 \mu\text{m}$

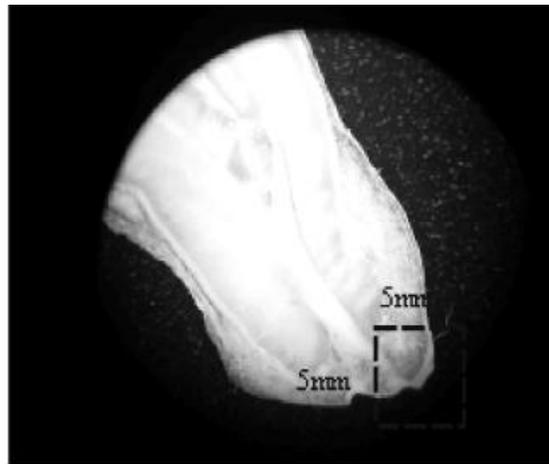


Figura 2.4 Fotografía tomada desde un microscopio óptico. Área acotada corresponde el área escaneada por microscopia fotopiroeléctrica.

La figura 2.5 muestra las imágenes de la parte real (en fase) (a) e imaginaria (en cuadratura) (b) de la señal fotopiroeléctrica. En este caso se midió en estos canales en vez de la fase y la amplitud para aplicar de manera más directa el método de separación en la fase que se describirá más adelante. En este caso en la imagen de la componente en fase es posible observar la imagen óptica de la muestra en la superficie, como las marcas hechas por el cortado circular en la estructura del diente, mientras que en la componente en cuadratura se pueden observar características a profundidad no apreciables en la superficie, como las diferencias térmicas para cada capa del diente.

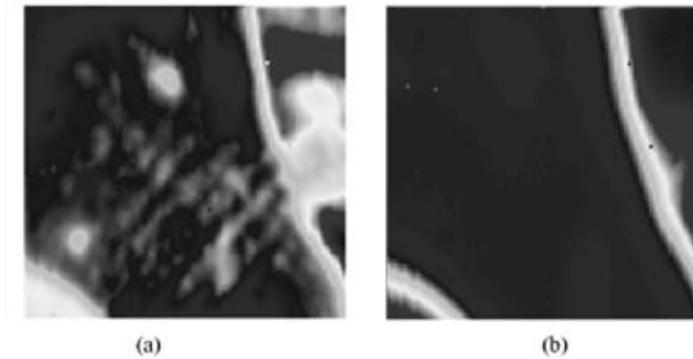


Figura 2.5 a) imagen obtenida por microscopia piroelectrica de la componente en fase b) imagen de la componente en cuadratura.

La señal fotopiroelétrica, obtenida desde el amplificador lock-in se divide en amplitud(A) y fase(φ), que pueden ser representadas por dos componentes

$$X = A \cos \varphi \quad y \quad Y = A \sin \varphi \quad (2.4)$$

Estas dos cantidades representan la señal como un vector relativo a la referencia de modulación dada por el lock-in. X es llamada la componente “en fase” y Y es llamada la componente en “cuadratura”. Esto es porque cuando $\varphi=0$, solo tenemos la componente en X, ya que la componente en cuadratura es $Y=0$. Una forma de encontrar la componente en fase es para maximizar la señal fotopiroelétrica desde el amplificador lock-in, y no desde la fuente de radiación (laser). Pero ajustando la fase de la señal de referencia ,la señal en su componente en fase va a ser proporcional a la amplitud de la señal fotopiroelétrica. La componente en cuadratura es aproximadamente igual al producto de la amplitud y el ángulo de fase [21]. Cuando la muestra es escaneada sobre su superficie por el laser, las inhomogeneidades de la muestra no solo afectan la amplitud de la señal fotopiroelétrica, sino que también cambian el ángulo de fase, es decir, que la componente en fase de la señal no se ve tan afectada por las variaciones del ángulo de fase. Por eso, en la componente en fase podemos observar una imagen principalmente de las superficies de la muestra. Pero como la componente en cuadratura se ve más afectada por los cambios en el ángulo de fase que por los cambios en amplitud, en la señal en cuadratura podemos ver una imagen donde se observan mejor las subcapas internas de la muestra en cuestión [21]. Esto es igual a incrementar la frecuencia de modulación del oscilador, con lo cual reducimos la

profundidad de penetración de la señal fotopiroeléctrica. Para muestras multicapas, es posible obtener una imagen para estas diferentes capas cambiando la frecuencia de modulación o trabajando con estas dos cantidades sin tener que aplicar a la muestra un proceso destructivo para mapear sus diferentes capas.[22,23]

2.5 Separación en la Fase

Cambiando el ángulo de fase de la señal fotopiroeléctrica obtenemos diferentes imágenes en profundidad de la muestra dental. La figura 2.6 muestra las imágenes obtenidas cambiando el ángulo de fase de la señal piroeléctrica mostrando diferentes características en profundidad para cada ángulo de fase. La imagen del inciso a) es con un ángulo de fase de 310° , donde se muestran las marcas hechas por el cortador con el cual el diente fue rebanado; en b) la imagen es con un ángulo de fase de 220° donde apenas se muestran las marcas del cortador, pero ya se ven otras características térmicas no visibles en a) y finalmente en c) con un ángulo de fase de 20° es posible observar parte de la dentina y más detalles en los cambios térmicos en la estructura del diente

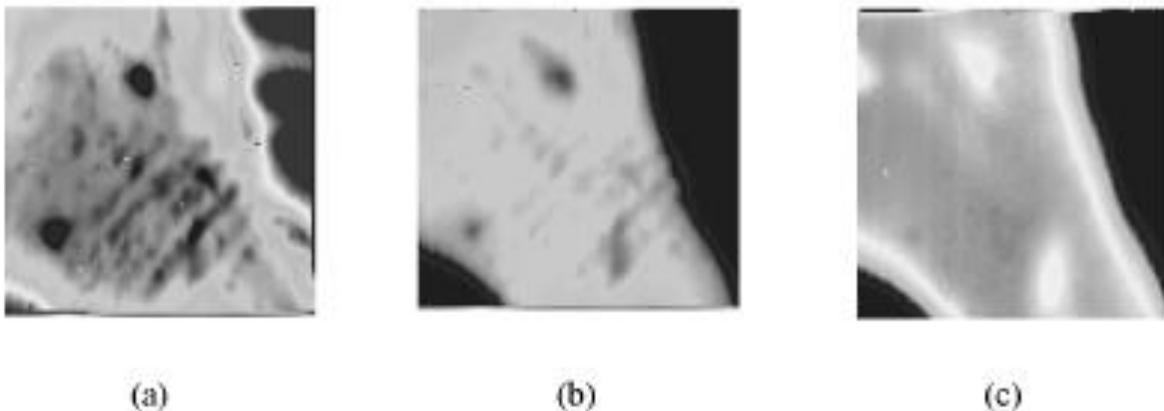


Figura 2.6 Imágenes Fotopiroeléctricas con diferentes ángulos de fase a) ángulo de fase de 310° , b) ángulo de fase de 220° y c) ángulo de fase 20° .

Este instrumento MICROBIDA fue aplicado para obtener imágenes térmicas de semillas de maíz. Donde se pudo obtener información acerca de una relación entre las imágenes térmicas obtenidas y la edad de las semillas.[28]

Cavidad Resonante de Ondas Térmicas Para medir Difusividad térmica de Líquidos

3 .Introducción

Ya habíamos mencionado que en la configuración de detección directa es conveniente medir la difusividad térmica a partir de mediciones de la señal fotopiroeléctrica en función del espesor de la muestra, y evitar la aplicación de metodologías de normalización debido al desconocimiento que tenemos de la dependencia de la frecuencia de modulación del factor de proporcionalidad entre la respuesta del sensor y la temperatura promedio del material. Mientras que en el caso de muestras sólidas se dificulta variar su espesor de manera no destructiva, en el caso de líquidos resulta más fácil. Todo lo que hay que hacer es colocar la muestra a investigar entre dos placas, una que actúe como fuente de ondas térmicas y otra como sensor. En el primer caso puede usarse una lámina metálica irradiada uniformemente con un haz de luz modulado periódicamente en intensidad, y como sensor un piroeléctrico. El sistema experimental debe permitir variar con precisión la distancia entre ambos y para cada distancia permitir la medición de la señal en amplitud y fase. Un dispositivo de este tipo ha sido denominado Cavidad resonante de ondas térmicas [Shen y Mandelis][13] e Interferómetro de Ondas Térmicas [16] teniendo en cuenta que utilizando el modelo ondulatorio, las ondas térmicas se van a propagar a través del líquido experimentando múltiples reflexiones en las interfaces entre él y el metal y entre él y el sensor, donde se va a medir la temperatura resultante de la superposición de todos los trenes de onda que a él arriban. De esta manera la cavidad actúa como un resonador y lo que se mide es el resultado de la interferencia entre todos los trenes de onda. La expresión que resulta de este análisis para el voltaje medido por el piroeléctrico es [16]

$$V(\omega, L) = V_0(\omega) \exp(-qL) / [1 - \gamma \exp(-2qL)] \quad (3.1)$$

donde L es el espesor de la cavidad y γ es el producto de los coeficientes de reflexión en las interfaces.

Si la muestra es térmicamente gruesa el denominador se puede aproximar a la unidad obteniéndose el resultado que habíamos descrito con las ecuaciones 1.24 a 1.26

En este capítulo describiremos la implementación de un sistema basado en este principio y su aplicación a la caracterización de algunos sistemas de interés en la industria alimenticia: 1- medición de la difusividad térmica de aceites comestibles y estudiar el efecto sobre ese parámetro de su degradación por quemado y 2- Monitoreo de la degradación por recalentamiento de infusiones de café soluble a través de la medición de su difusividad térmica.

3.1 Montaje Experimental

En la figura 3.1 se muestra el Montaje fotopiroeléctrico aplicado para medición de difusividad térmica en líquidos

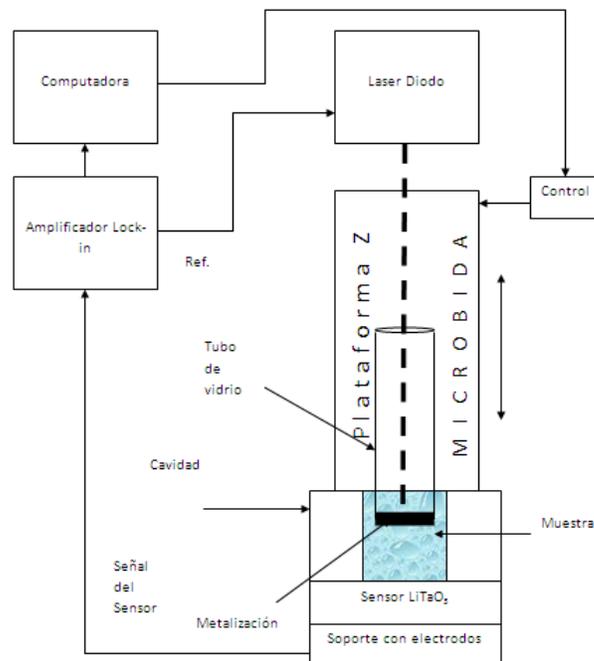
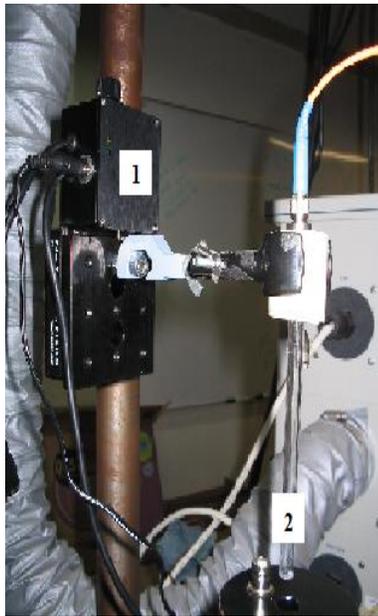
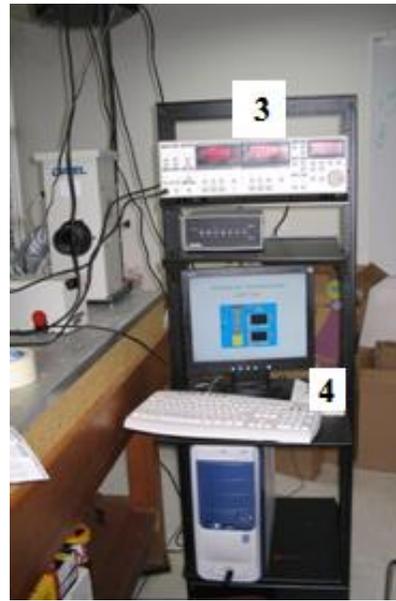


Figura 3.1. Arreglo experimental del dispositivo para medir difusividad.

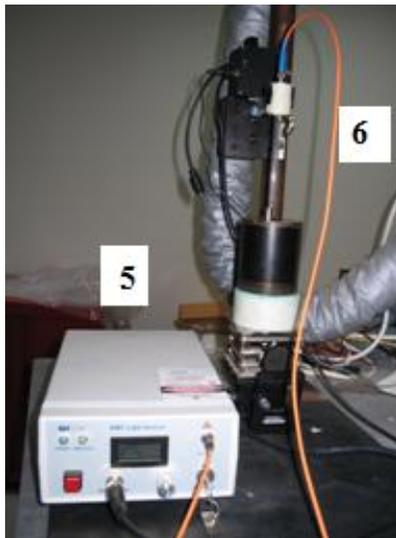


a)

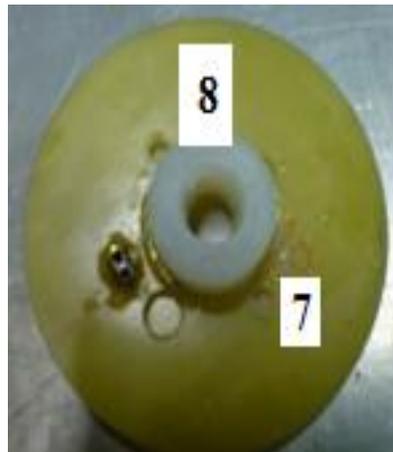


b)

Figura 3.2 Montaje experimental en laboratorio a) plataforma de barrido y b) etapa de adquisición



a)



b)

Figura 3.3 a) Laser diodo y fibra óptica, b) celda de nylamid y sensor PVDF

La radiación emitida por un láser de diodo LaseCF™ (Pro-Lite Technology) Figura 3.3 a) (No.5) con una longitud de onda de 785 nanómetros y 500 mW de potencia, modulado con ayuda del oscilador interno de un Amplificador Lock-in (Stanford Research Systems) Figura 3.2 b)(No.3), se hace incidir mediante una fibra óptica Figura 3.3 a)(No.6) sobre una lámina de Cu Figura 3.2 a)(No.2) circular de 1 cm de diámetro y 50µm de espesor, la cual absorbe la radiación y como consecuencia se calienta siguiendo la periodicidad de la modulación. Como a frecuencias de modulación menores que 100 Hz esta lámina se comporta térmicamente fina, actuará como fuente de ondas térmicas que se propagarán hacia el líquido en contacto con su superficie no iluminada. A una distancia L se coloca un sensor piroeléctrico cerámico Figura 3.3 b) (No.8) de LiTaO₃ de 50µm de espesor y un tamaño de de 2x2cm que sensorá la temperatura y proporcionará una señal de voltaje que será analizada en amplitud y fase con el amplificador Lock-in. La distancia L y por tanto el espesor de la muestra líquida contenida entre la fuente y el detector de ondas térmicas es variada en pasos de 10µm mediante un servomotor de precisión de 10nm el cual fue totalmente automatizado. Figura 3.2 a) (No.1)

Con la interfase grafica Lab-view Figura 3.2 b)(No.4), donde el usuario puede definir parámetros de adquisición de datos como amplitud y fase y también la distancia de barrido y el paso entre punto y punto, se puede obtener la imagen en la computadora de la señal adquirida en ese momento, sin tener que esperar que se escanee toda la distancia para obtener la gráfica de resultados.

Como se vio en el capítulo 1 la señal fotopiroeléctrica, para una configuración como la mostrada en la figura.1, a una frecuencia de modulación del haz incidente y para una muestra térmicamente gruesa[24], puede ser descrita según:

$$V(\omega) = V_0(\omega) \exp(-qL) \exp(-\omega t - \phi) \quad (3.3)$$

donde ϕ es un desfase y V_0 un factor de proporcionalidad complejo, ambos dependientes de la frecuencia de modulación. Si se realiza una medición de la amplitud, A , y la fase, Φ , de la señal fotopiroeléctrica en función del espesor L de la muestra a una frecuencia de modulación prefijada, puede demostrarse que:

$$\ln(A) = -L/\mu + b \quad (3.4)$$

y

$$\Phi = -L/\mu + \phi, \quad (3.5)$$

donde b es una constante independiente de L . Por tanto, el coeficiente μ puede determinarse a partir de la pendiente de una gráfica de $\ln(A)$ vs. L o de Φ vs. L . De su valor se puede determinar entonces el de la difusividad térmica del material como:

$$\alpha = \pi f \mu^2 \quad (3.6)$$

3.2 Calibración

Para demostrar la funcionalidad del sistema de medición se procedió a medir, primeramente, la difusividad térmica de líquidos de prueba de propiedades térmicas bien conocidas.

En las figuras 3.2 a 3.4 se muestran los datos experimentales y sus ajustes a la expresión tal para la obtención de la difusividad térmica de agua, aceite de oliva extra virgen y glicerol. El valor de la difusividad térmica se dejó como parámetro de ajuste. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 3.1.

Se observa que los valores medidos coinciden, dentro del margen de error experimental, con los reportados en la literatura.

Líquido	DIFUSIVIDAD MEDIDA $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$	DIFUSIVIDAD REPORTADA $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
Agua destilada	$\alpha = (13.8 \pm 0.2)$	$\alpha = 14$ (32)
Aceite de Oliva	$\alpha = (4.8 \pm 0.5)$	$\alpha = 5.6$ (33)
Glicerol	$\alpha = (11.7 \pm 0.5)$	$\alpha = 9.24$ (34)

Tabla 3.1 Difusividad medidas vs reportadas en literatura

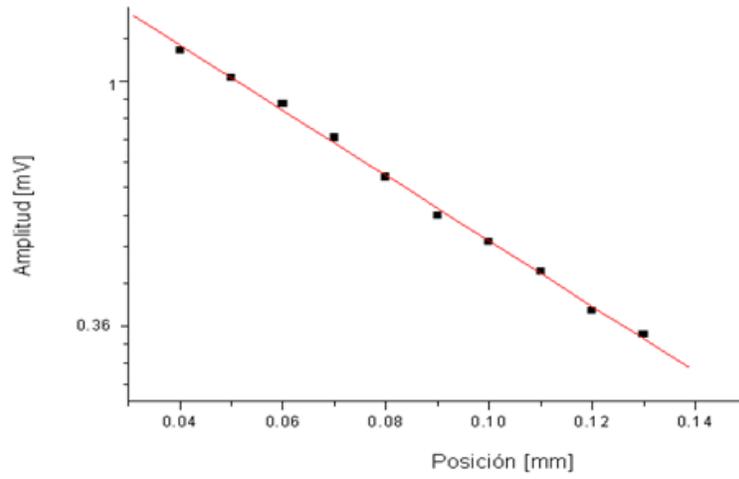


Figura 3.4. Resultados experimentales para validación de la difusividad de agua destilada

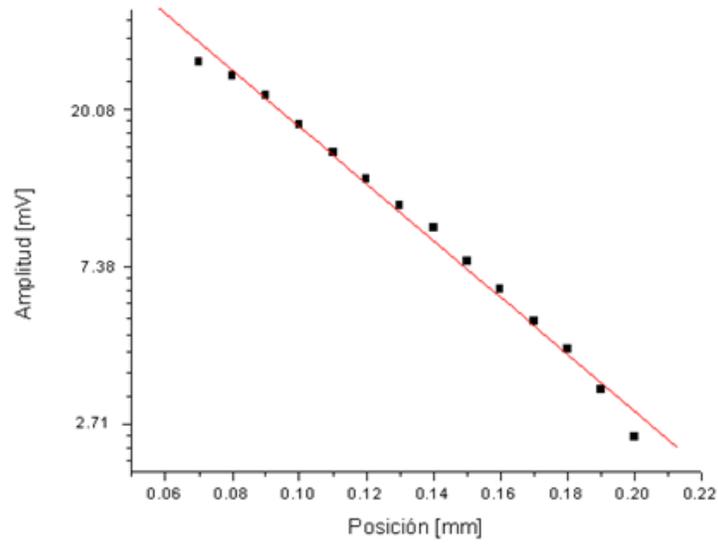


Figura 3.5 . Resultados experimentales para validación de la difusividad de aceite de oliva.

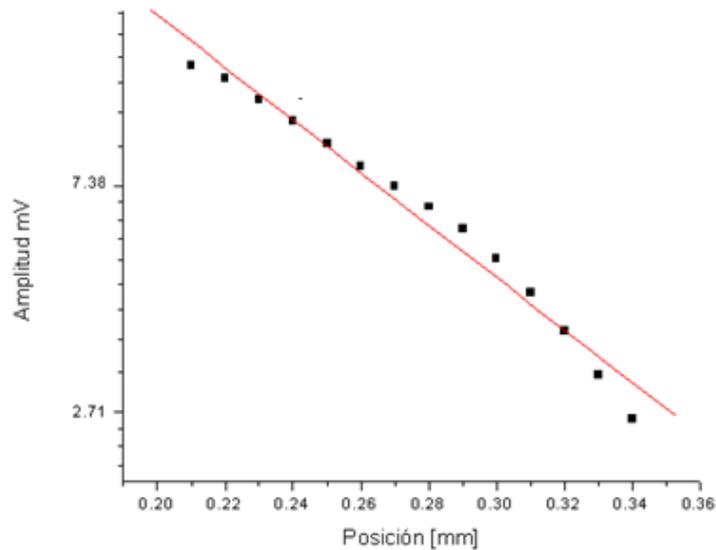


Figura 3.6 . Resultados experimentales para validación de la difusividad de glicerol

3.3 Aplicaciones

Una de las aplicaciones de esta cavidad resonante de ondas térmicas fue medir la difusividad de infusiones de café intencionalmente degradado simulando los periodos físicos de degradación a las que las infusiones de café son sometidas dentro de una cafetera común en diversos grados de temperaturas y con diferentes concentraciones de café.

La supervisión de la calidad del café es un campo de investigación importante debido al hecho de que el café es una de las bebidas más populares por todo el mundo. Una mirada profunda en la literatura científica publicada en este tema (véase por ejemplo la compilación presentada por Flament [25] muestra que la mayoría de trabajos está relacionados con el estudio de la composición química del café y cómo las características tales como aroma y sabor dependen de ella. Parece paradójico que aunque el café se consuma principalmente bajo la forma de bebida la mayoría de los trabajos publicados se ocupa de la caracterización de granos y de polvos del café tostado y soluble por medio de los métodos de análisis espectroscópico y químico, cuyas limitaciones han sido discutidas recientemente por Fontes *et al* [26]. En esta tesis se propone la técnica de medición de difusividad térmica con una cavidad de ondas térmicas con sensor fotopiroeléctrico para diferenciar entre muestras de café adulterado y no. Aunque esta técnica no demuestra una variación significativa de la difusividad térmica en infusiones de café en polvo soluble en

agua con una gama de concentraciones a partir de la 0 hasta el 20% w/w, se demuestra que el que el índice de cambio del coeficiente de temperatura y del índice de refracción de la muestra se pueden utilizar para hacer una discriminación entre las muestras puras y adulteradas.

Además de la adulteración, la degradación de las muestras de café es otro aspecto de interés. Por ejemplo, es bien sabido que las infusiones de café están expuestas a menudo a ciclos periódicos de calentamiento que pueden afectar su calidad (esto se puede observar en nuestra vida diaria observando los cambios de sabor y el aroma en periodos grandes de calentamiento). Para evitar la iluminación directa de la muestra por la radiación electromagnética, como ocurre en espectroscopía y también en el método de Lente Térmica, así como las desventajas de la dispersión luminosa debido a las partículas sólidas suspendidas en las soluciones líquidas analizadas, se recurrió al uso del método de pintar la fuente de calentamiento de una muestra indirecta basado en la detección fotopiroeléctrica de ondas térmicas.

3.3.1. Muestras

Las muestras analizadas fueron preparadas mezclando 500mL de agua bidestilada con 50 g de polvo de café soluble comercial (Legal^{MR}, Sabormex, México). Las muestras fueron sometidas a un proceso de degradación con respecto al tiempo (Tabla 3.2) mediante calentamiento a 86°C cada 5 min, controlado por medio de un sistema de reflujo diseñado y construido en por nosotros (figura 3.5) de manera de asegurar que manteníamos constante la cantidad de agua y siempre fuera calentado a la misma temperatura. Después de este proceso eran colectadas 15 ml de muestra para medición de la difusividad térmica. El procedimiento anterior fue repetido cíclicamente diez veces.

3.3.2. Resultados y discusión

Como ya hemos mencionado, en la configuración directa usada en este experimento, donde una muestra opaca y térmicamente gruesa es iluminada periódicamente en un lado mientras que el otro está en contacto con el detector piroeléctrico, el logaritmo de la amplitud de la

señal Fotopiroeléctrica es proporcional al espesor de la muestra, y el factor de proporcionalidad está relacionado con la difusividad térmica, α , que puede ser determinada de la amplitud de la señal Fotopiroeléctrica en función de la frecuencia de modulación.

La figura 3.8 muestra el resultado de una medición de la amplitud de la señal en función de la longitud de la cavidad para una muestra después del primer ciclo de calentamiento-enfriamiento. La línea roja muestra el resultado del mejor ajuste usando la ecuación 3.7 obteniendo el valor de difusividad térmica de $(14.4 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$. Mediciones similares fueron hechas para determinar la difusividad térmica en función del número de ciclos de calentamiento-enfriamiento en una serie de muestras. La figura 3.9 muestra las mediciones obtenidas de α para estos ciclos. La línea roja en la figura 3.9 es el resultado del ajuste a una función logarítmica, que se muestra solamente para mejor visualización. Hasta que se alcanza el cuarto ciclo de calefacción la difusividad térmica tiene aproximadamente el mismo valor que para el agua, aumentando este valor aproximadamente un 7% para ciclos más altos.

Las mediciones fueron acompañadas de la determinación del pH de nuestras infusiones del café que fueron realizadas usando medidor de pH BenchScan 4 Wag-WE30340 pH del WG. La figura 3.10 muestra los valores de pH medidos en función del número de ciclos. Los valores obtenidos son del mismo orden de magnitud que los reportados por Fontes y col. [26] para bajas concentraciones de café en agua destilada. La curva del pH exhibe un mínimo alrededor del mismo de ciclo de calentamiento en el cual la difusividad térmica cambia. Así, contrariamente a estudios previos de la adulteración en el café [26], en los que se demostró que la difusividad térmica era independiente de la concentración mientras que el pH depende en gran medida de él, en el caso de degradación de las infusiones del café si se observa un cambio en la difusividad. Debido a la presencia de varios componentes en el polvo del café instantáneo, el comportamiento observado no se puede atribuir a una sola de ellas. Es probable que durante los primeros ciclos de calentamiento-enfriamiento los carbohidratos presentes en la muestra puedan experimentar oxidaciones debido a los ciclos de calentamiento-enfriamiento, promoviendo la formación de ácidos glucónicos, y por lo tanto la disminución del pH, mientras que las difusividades térmicas tienen el mismo valor que la del agua. Después de varios ciclos de calentamiento la cantidad excesiva de estos

ácidos puede promover su neutralización con los otros componentes del extracto, lo que explicaría el aumento posterior del pH. Estos cambios estructurales podían también ser la causa del aumento observado de la difusividad térmica después del quinto ciclo. Este comportamiento también se corrobora en los resultados obtenidos para la entalpia (ΔH) que se midió por medio de la calorimetría diferencial de barrido (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC). Gráficos típicos de DSC se demuestran en la figura 3.11 (solamente se muestran gráficos representativos para facilitar la visualización). Las medidas fueron hechas en un equipo Pyris 1 (Perkin Elmer). Las muestras líquidas eran secadas bajo vacío en un aparato de evaporación rotatorio (YAMATO RE 500). A continuación aproximadamente 4mg del polvo obtenido fueron colocados en soportes de aluminio y calentados en un rango de 30 a 300°C con una velocidad de 10°C/min. En todas las medidas los soportes vacíos fueron utilizados como referencia. Los gráficos muestran un pico que corresponde a una temperatura de fusión de un cierto componente molecular, que disminuye con los ciclos de calentamiento-enfriamiento, revelando que un cambio estructural podría ser la causa del comportamiento observado de la difusividad térmica. La entalpia es calculada a partir del área bajo de la curva. Se puede ver que mientras que temperatura de fusión disminuye con los ciclos de degradación, la entalpia crece inicialmente antes de que disminuya aproximadamente a su valor inicial después de pasar el cuarto ciclo. Cabe mencionar que medidas de Espectroscopía Ultravioleta-Visible e Infrarroja realizadas no revelan claramente ninguna modificación significativa en la composición de las muestras analizadas.

Número de muestra	tiempo de degradación
OO	muestra inicial
0	5min despues/15 ml
5	30min despues/15 ml
6	35min despues/15 ml
7	40min despues/15 ml
8	45min despues/15 ml
9	50min despues/15 ml
10	55min despues/15 ml
11	60min despues/15 ml
12	1hr 5min despues/15 ml
13	1hr 10min despues/15 ml

1	10min despues/15 ml
2	15min despues/15 ml
3	20min despues/15 ml
4	25min despues/15 ml
14	1hr 15min despues/15 ml
15	1hr 20min despues/15 ml
16	1hr 25min despues/15 ml
17	1hr 30min despues/15 ml
18	1hr 35min despues/15 ml

Tabla 3.2 Cantidad de muestras degradadas vs tiempo de degradación

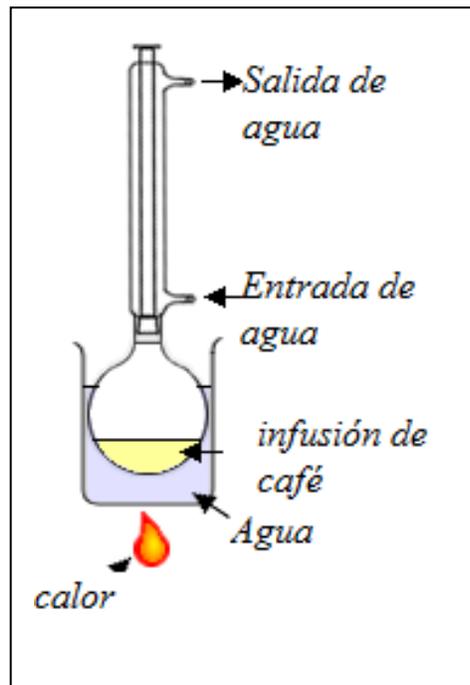


Figura 3.7. Arreglo experimental en el Reflux

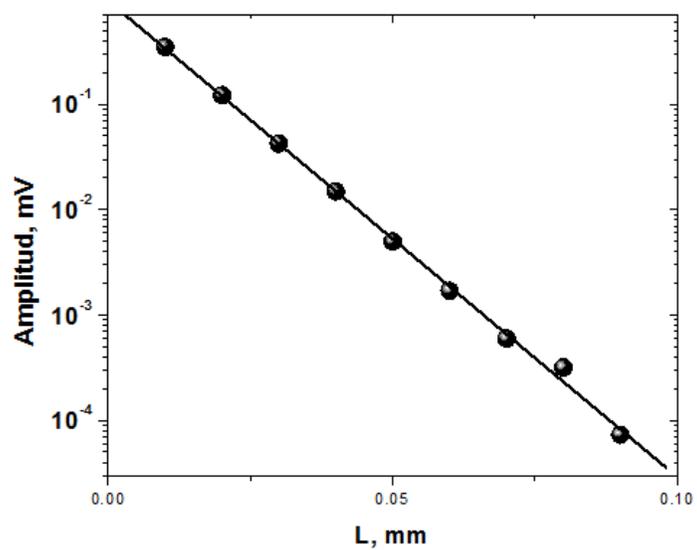


Figura 3.8. Difusividad Térmica en función de la longitud de la cavidad de ondas térmicas

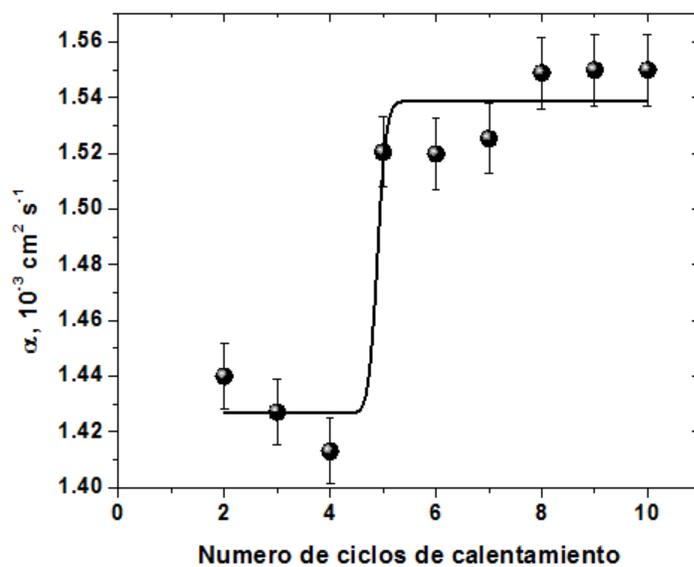


Figura 3.9. Difusividad en función de ciclos de calentamiento

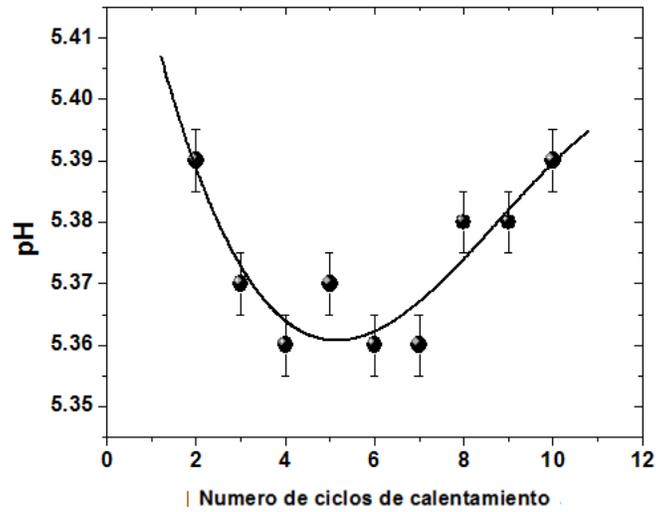


Figura 3.10 pH vs ciclos de degradación de infusión de muestras de café

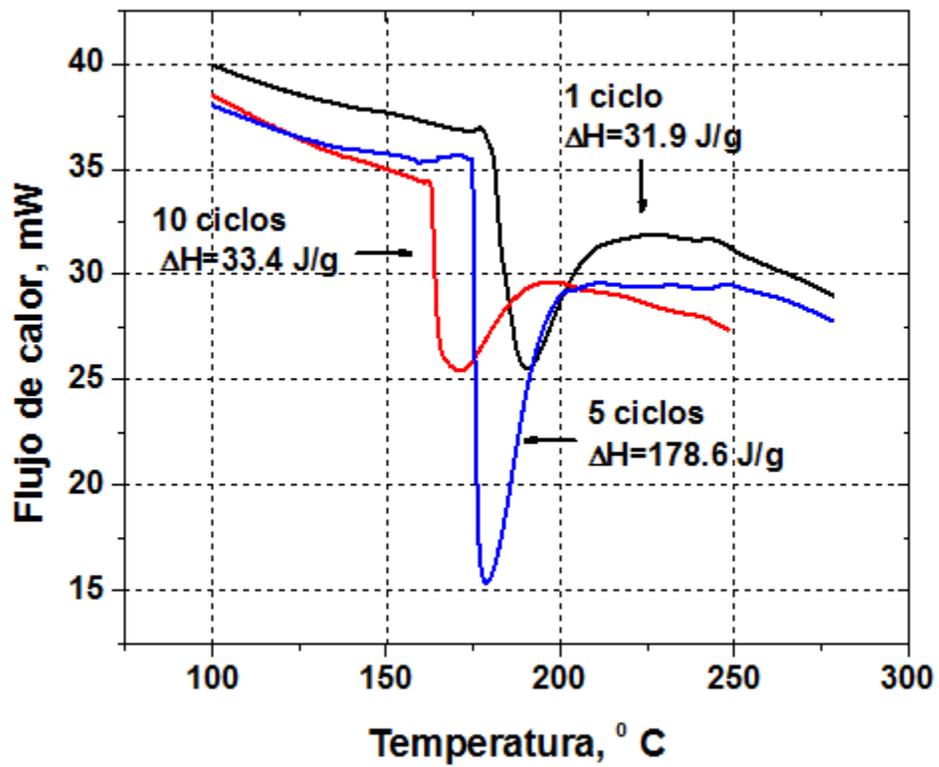


Figura 3.11 Termogramas típicos de DSC.

Referencias

- [1] Rosencwaig, A., Gersho, A., *J. Appl. Phys.*, **47**, 64 (1976)
- [2] Bicanic D., "Photoacoustic and Photothermal Phenomena III", Berlin (1992)
- [3] Mandelis A. and Hess Eds., *Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Technology*, USA (1997)
- [4] Almond, D.P., Patel, P.M, Pickup, I.M. and Reiter, H., *NDT Int.* **18**, 17 (1985).
- [5] Patel, P.M. and Almond, P.M., *J. Mater. Sci.* **20**, 955 (1985).
- [6] Bennett, C. A. and Patty, R.R., *Appl. Opt.*, **21**, 49 (1982)
- [7] Bento, A.C. and Almond, D.P., *Meas. Sci. Technol.* **6**, 1(1995).
- [8] Bento, A.C., Almond, D.P., Brown S.R. and Turner, I.G., *J. Appl. Phys.* **79**, 6848 (1996).
- [9] Cielo, P., *J. Appl. Phys.* **56**, 230 (1984).
- [10] Busse G., Renk K, "Stereoscopy Depth Analysis by Thermal Wave Transmission for Non-Destructive Evaluation", *Appl. Phys. Lett.* **42**, 366(1983).
- [11] Shen, J., Mandelis, A. and Aloysius, B.D., *Int. J. Thermophys.* **17**, 1241(1996).
- [12] Caerels J., C. Glorieux y J. Thoen, *Absolute Values of Specific Heat Capacity and Thermal Conductivity of Liquids from Different Modes of Operation of a Simple Inverse Photopyroelectric Setup*, Photoacoustic and Photothermal Phenomena: 10th International Conference, (1999).
- [13] Shen, J., Mandelis, A. and Ashe, T., *Int. J. Thermophys.* **19**, 579 (1998).
- [14] Mandelis, A. and Matvienko, A., "Photopyroelectric thermal-wave cavity devices-10 years later" in *pyroelectric Materials and Sensors*", D. Rémiens (Ed.) Research Signpost, Kerala, India, 61 (2007).
- [15] Pan, G and Mandelis, A., *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 2918 (1998).
- [16] E Marín and H Vargas, "Recent developments in thermal wave interferometry" en "Thermal Wave Physics and Related Photothermal Techniques: Basic Principles and Recent Developments" Editor: Ernesto Marin (Transworld Research, Kerala, India) ISBN 978-81-7895-401-1.
- [17] Mandelis A and Zver M "Theory of photopyroelectric spectroscopy of solids", *J. Appl. Phys.* **57**, (1985)
- [18] Rosencwaig A., "Thermal wave characterization and inspection of semiconductor materials and device" , pp.97-135(1987)
- [19] Holman J.P, *Heat Transfer*, 9th Ed., McGraw-Hill 2002
- [20] El-Brolossy T-A, Abdalla S., Hassaneim, O, Negm and Tallat, *J. Phys IV* **125**, 685-688 (2005).
- [21] Zhang S, Chen L., "Photoacoustic Microscopy (PAM) and Detection of Subsurface Features of semiconductor devices", *m Photoacoustic and Thermal Wave Phenomena in Semiconductors*, edited by A. Mandelis, New York: Elsevier Science Publishing Co. Inc., 41-42(1987)
- [22] Rosencwaig A., *Solid State Tech.*, 91 (March 1982).
- [23] Cesar, CL , Vargas H., Pelzl, Miranda, *J. Appl Phys.*, **55**, 3460-3464 (1984).

- [24] Mandelstam and Zver, *J. Appl. Phys.* **57**, 4421 (1985).
- [25] Flament I, *Coffee Flavor Chemistry*, 6 Wiley, New York, (2002)
- [26] Fontes S.A, Bento, Baesso y Miranda *Instrum. Sci. Technol.* **34**,163 (2006).
- [27] B. Briseño-Tepepa, J.L. Jimenez-Perez, R. Saavedra, R. Gonzalez-Ballesteros, E. Suate, A. Cruz-Orea, *Int J Thermophys* **29**, 2200–22 (2008)
- [28] Arturo Domínguez Pacheco , Claudia Hernández Aguilar , Alfredo Cruz Orea , Blanca R. Briseño-Tepepa . Feliciano Sánchez Sinéncio , Efraín Martínez Ortíz , Justo P. Valcarcel , *Int J Thermophys* **30**, 2036–43 (2009)

Conclusiones y Perspectivas

CONCLUSIONES.

1. La capacidad de obtener imágenes mediante la detección indirecta de ondas térmicas puede ser usada para el análisis de heterogeneidades. En particular la imagen construida con la información de la fase de la señal fotopiroeléctrica proporciona nueva y valiosa información de muestras que están constituidas de un sistema de multicapas
2. Se obtuvieron imágenes térmicas de material biológico en específico dientes humanos mediante la detección directa de ondas térmicas que pueden ser usada para la análisis de estructuras con varias capas, esto hace posible investigar rasgos de diferentes composiciones biológicas que están más allá de la longitud de difusión óptica por lo tanto no observables con métodos ópticos convencionales con un proceso no destructivo
3. Se hizo un análisis en frecuencia cambiando los ángulos de fase de la señal fotopiroeléctrica obteniendo imágenes de la muestra a diferentes profundidades sin tener que hacer un procedimiento experimental para cada una de estas frecuencias de modulación
4. Se realizó el mejoramiento y puesta a punto del dispositivo MICROBIDA que un dispositivo que cuenta de hardware y software con el cual es posible el control y manipulación de servomotores usados para realizar barridos en los ejes, y, z. Este sistema cuenta con una etapa de adquisición de datos el cual también se mejoró en cuanto la forma de adquisición y automatización de su movimiento, para obtener imágenes de los datos obtenidos en tiempo real y poder ser visualizados en la pantalla de una PC.
5. Se obtuvieron difusividades térmicas de muestras patrón con la técnica fotopiroeléctrica usando el dispositivo MICROBIDA completamente automatizado.

6. Se realizó un estudio de las características térmicas de muestras de infusiones de café degradado simulando la degradación de café en el día cotidiano, para ver si esta degradación tiene algún efecto en el cambio de propiedades térmicas de la muestra.

PERSPECTIVAS

1. Mejorar el dispositivo usado en la técnica de microscopia fotopiroeléctrica para acoplarlo a un microscopio óptico con la finalidad de mejorar la focalización del spot del laser en la muestra o en sensor
2. Mejorar la celda en la cual se encuentra el sensor piroeléctrico en la técnica de difusividad para evitar las contribuciones piezoeléctricas a la señal fotopiroeléctrica.
3. Utilizar un filtrado digital, para mejorar las señales obtenidas con el amplificador lock-in.
4. Seguir contribuyendo en el mejoramiento de Instrumentación Virtual en los laboratorios en los cuales se desarrollo esta Tesis.

Apéndice 1 “Tiempos de Muestreo y Control Automático de Instrumento MICROBIDA”

Paso 1 Discretización de Sistema

La razón principal del uso de la variable discreta es que permiten el proceso y almacenamiento de la información (datos) en computadoras digitales. Para ello finalmente se reduce la información a códigos binarios; utilizando en este caso la Transformada Z que nos permite reducir Ecuaciones en Diferencias con coeficientes constantes en Ecuaciones Algebraicas Lineales, ahorrando el manejo de e^{At} (exponencial) que aparece en el estudio de sistemas y variables dentro del espacio continuo.

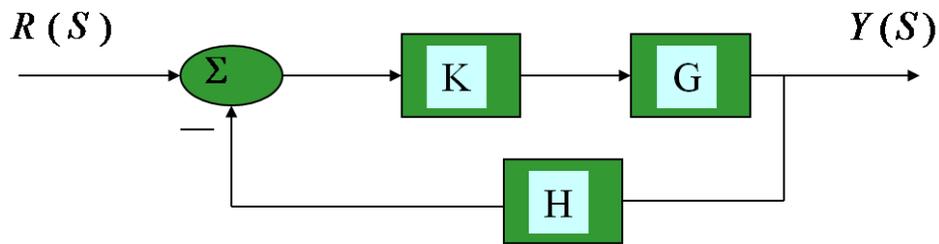
La discretización de variables [analógicas], en cual se toman registros intervalos discretos regulares de señales (eléctricas); donde estos valores se llaman muestras conformando una Por otro lado, en la reconstrucción de la función original, que es el proceso inverso para transformar los valores discretos en señales de variable continua en el tiempo (representables por números reales) ;se obtienen funciones escalonadas según el período de muestro original, pudiéndose así, reconstruir infinitas funciones con los valores obtenidos en el muestreo(ya que éstos solo representan información de la función en un momento dado, y no la función en sí).

Paso 2Tiempo de Muestreo

El tiempo entre muestras se determino, haciendo varias consideraciones, como la velocidad de procesamiento de las señales, si éstas deben ser almacenadas o no, capacidad de almacenamiento, tiempo total del muestreo (si se está haciendo un seguimiento del sistema), etc. Para nuestro caso, se ha supuesto que las estabilización de la señal fotpiroeléctrica se estabilizaba aproximadamente en 0.5seg se ha escogio como período de muestra 0.25 segundos.Pero cabe mencionar que depende de la frecuencia de modulación del y el tiempo de establecimiento de cada una de las mediciones obtenidas por el Amplificador Lock-in, el tiempo de establecimiento de la señal fue de casi medio segundo escogió como periodo de muestra esta cantidad.

Paso 3 Análisis de Estabilidad y diseño de compensador.

Para este paso consideramos la función de transferencia que nos proporcione el fabricante haciendo un análisis matemático con la técnica de Lugar geométrico de las raíces para obtener información de estabilidad y comportamiento del sistema en el tiempo. Cuando variamos un parámetro ajustable por ejemplo K. Tomando en consideración el lazo cerrado como se muestra en la figura.



Lazo cerrado típico

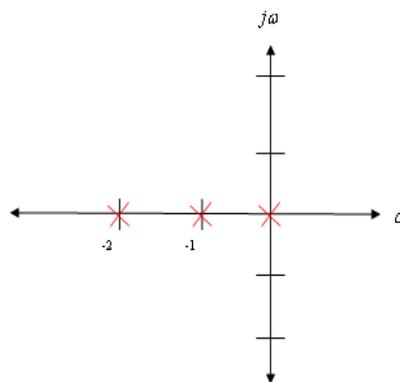
Tomando la función de transferencia para cada motor igual a:

$$G(s) = \frac{k}{s(s+1)(s+2)}$$

$$H(s) = 1$$

Función de transferencia

Ubicar polos en lazo abierto



Ubicación de raíces

Ubicar LGR sobre el eje real, tomado en cuenta las reglas de

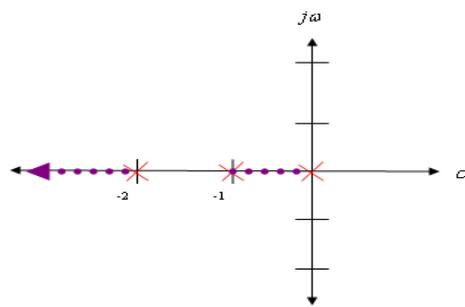
$$1 + KGH = 0$$

$$KGH = -1 + j0$$

$$|KGH| \angle KGH = 1 \angle 180^\circ$$

$$|KGH| = 1 \text{ Condición de magnitud}$$

$$\angle KGH = 180^\circ \text{ Condición de ángulo}$$



LGR en eje real

Determinar las asíntotas para saber el recorrido de las raíces

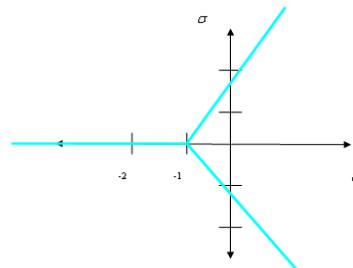
Ángulos de asíntotas

$$\phi_{A0} = \frac{2(0) + 1}{3} (180^\circ) = 60^\circ$$

$$\phi_{A1} = \frac{2(1) + 1}{3} (180^\circ) = 180^\circ$$

$$\phi_{A2} = \frac{2(2) + 1}{3} (180^\circ) = 300^\circ$$

$$q = 3 - 1 = 0, 1, 2$$



Asíntotas

Determinamos los puntos de desprendimiento, tomando en cuenta la ecuación característica del sistema en lazo cerrado despegando la variable K derivándola con respecto a "s" e igualarla a cero para saber cuando sale del lugar de las raíces sobre el eje real.

Ecuación Característica

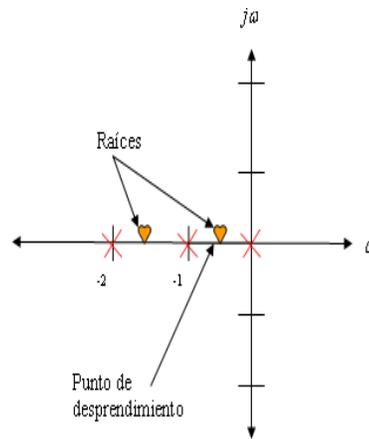
$$\frac{k}{s(s+1)(s+2)} + 1 = 0$$

$$k = -(s^3 + 6s + 2s)$$

Haciendo $dk/ds = 0$

$$\frac{dk}{ds} = -(3s^2 + 6s + 2) = 0$$

$$s = -0.4226 \quad s = -1.5774$$



Determinar los cruces con el eje imaginario, para saber el límite de estabilidad del sistema, para esto usamos el Método de Routh Hurwitz

$$s^3 + 3s^2 + 2s + k = 0$$

Arreglo de Routh Hurwitz para determinar estabilidad después de tener la ecuación característica

$$\begin{array}{r|l} s^3 & 1 & 2 \\ s^2 & 3 & k \\ s^1 & \frac{6-k}{3} & \\ s^0 & k & \end{array}$$

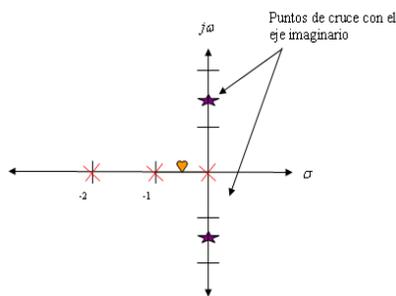
Encontramos el el valor de k que iguala con cero el término s^1 es siendo $K=6$.

Los puntos de cruce con el eje imaginario se encuentran despejando la ecuación auxiliar del renglón s^2

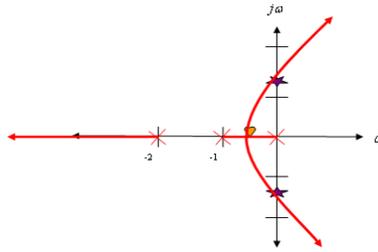
$$3s^2 + k = 3s^2 + 6 = 0$$

$$s = \pm j\sqrt{2}$$

Bosquejamos el lugar de las raíces y a quiere decir que no podemos varia el , el valor inicial ya que nuestro sistema velocidad para lo cual se calculo d compensador de tipo derivativo.



lazo cerrado eso a mas de 6 veces i con el valor de o agregando un



LGR final

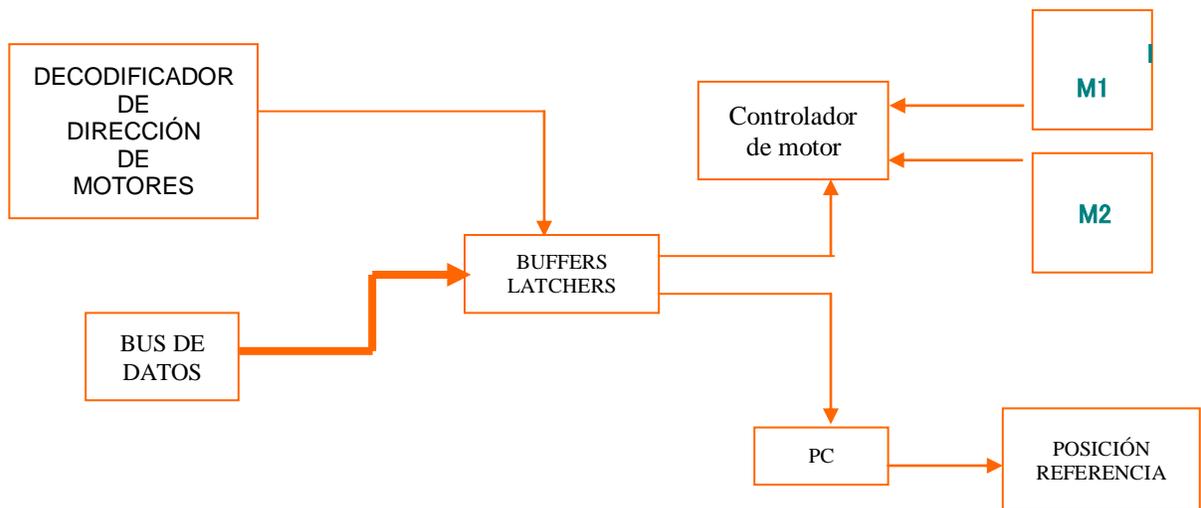
No se debe dejar de considerar que en la implementación, la representación de los modelos matemáticos y las herramientas analíticas deben aproximarse lo más posible al ámbito real aunque no puedan ser aplicados verazmente.

Por otro lado, se utilizó el programa *Matlab*, visualizar y ampliar conceptos representados analíticamente

Software e interfase de funcionamiento

El software de adquisición e interfase para la adquisición de la señal fotopiroeléctrica se hace por medio del puerto serie, por medio de controladores de direccionamiento del puerto y de los motores.

Diagrama a bloques de etapa de adquisición de datos.



La etapa de adquisición de datos va a estar interconectada con la computadora por medio del puerto RS-232 las ventajas son:

puede estar conectada a una red de cómputo para compartir información de datos generados por el sistema, en esta PC se instala un programa que se comunica con uno ó varios sistemas por medio de un puerto serial RS-232-USB.

Controladores

Resumen de Características

- Limite de Corriente Programable
- Paro de Emergencia
- Dos entradas analógicas de 10 bits (una por cada motor)
- Dos salidas analógicas de 12 bits .Que se pueden usar para programar el limite de corriente
- Rangos de posición programables.
- Operación por RS-232 o RS-485
- Terminal con PC
- Interfase con software

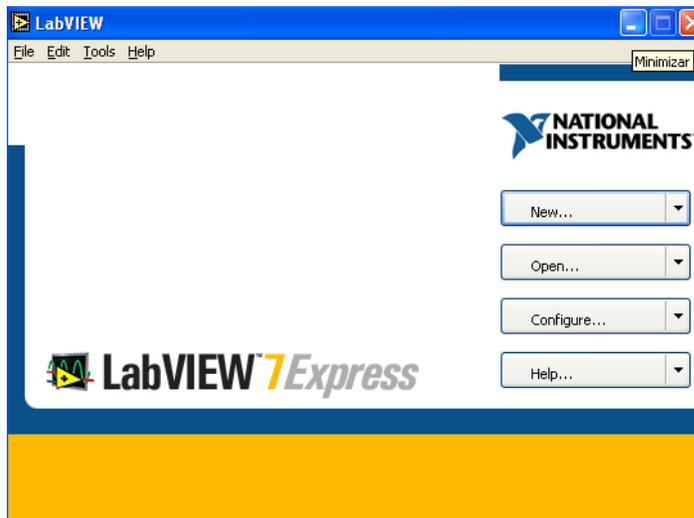
Comunicación entrada/salida

RS-232/RS-485 (Sentencias en comandos ASCII)

Entradas de Control

Encoder: 2 Canales, +5VCD compatible con TTL

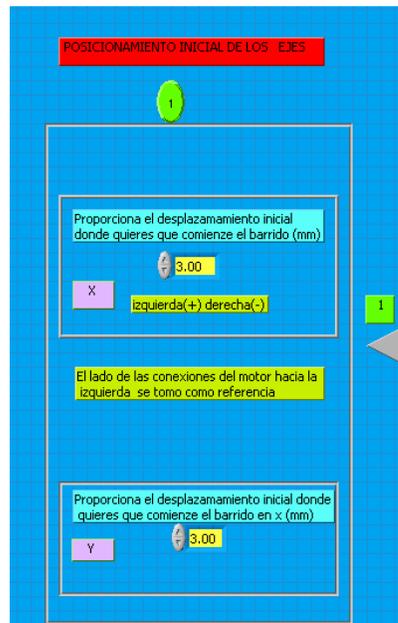
SOFTWARE DE AUTOMATIZACIÓN LAB-VIEW



LabVIEW es una herramienta gráfica de test, control y diseño mediante la programación. El lenguaje que usa se llama lenguaje G.

POSICIONAMIENTO DE LOS EJES DEL MOTOR

La primera pantalla es la de posicionamiento en el punto Home del motor, el sistema tiene



marcadas las coordinas de inicio.

El programa para el funcionamiento de esta ventana se muestra en la figura de abajo, siguiente un diagrama de flujo y tomando en cuenta diferentes cálculos para la resolución del motor así como para los demás sistemas se tiene:

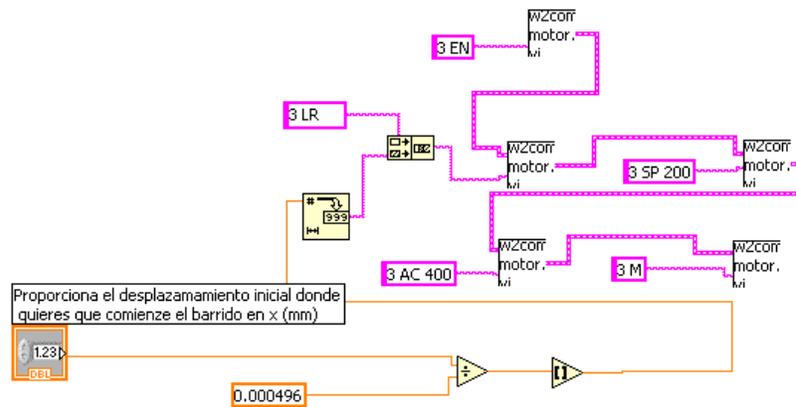


Diagrama de flujo para Posicionamiento De Ejes

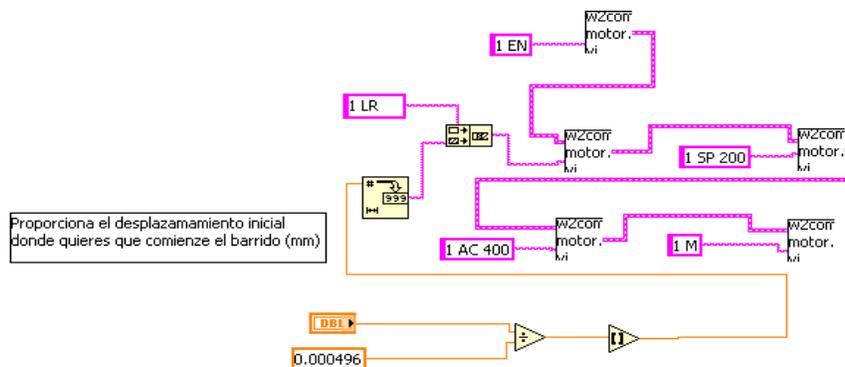
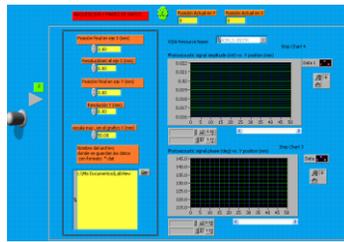


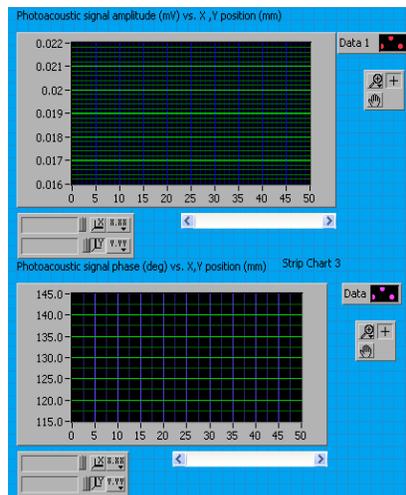
Diagrama de flujo para Proporcionar el desplazamiento

Adquisición de datos

En la siguiente pantalla se dan las coordenadas finales a nuestra conveniencia de superficie de barrido así como la resolución de nuestra imagen. Así como la ruta de almacenamiento de datos que es en cualquier archivo extensión *.DAT o *.TXT, para que después estos datos sean procesados en cualquier procesador de imágenes por ejemplo ORIGIN



Posicionamiento De Ejes



Pantallas de Graficación

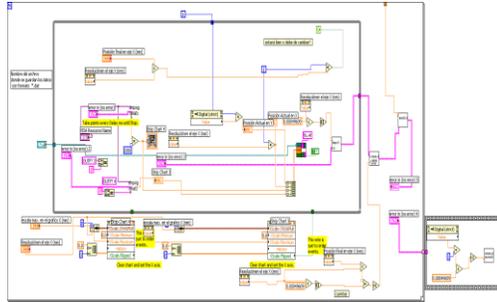
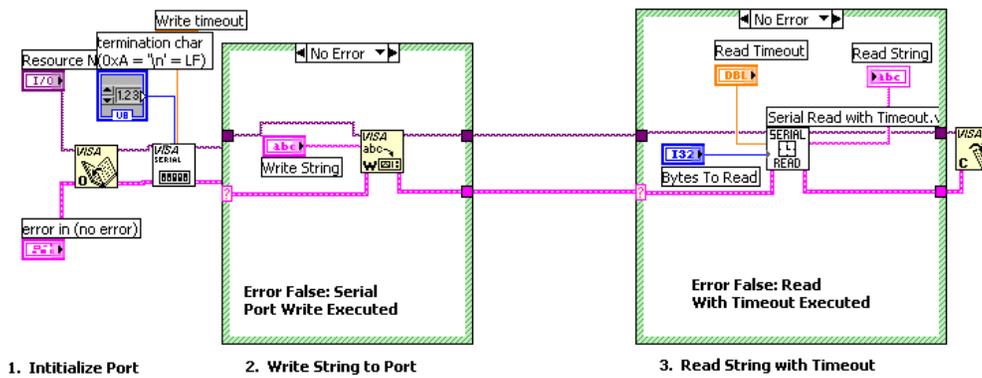
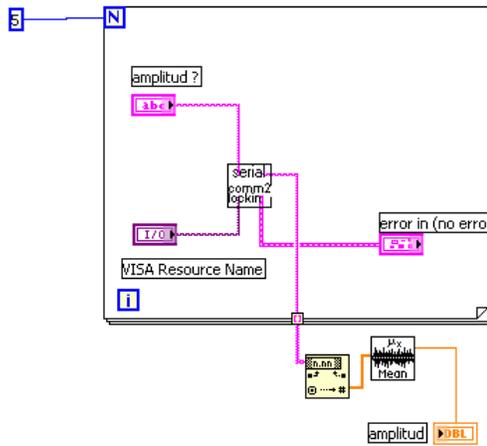


Diagrama de Bloques para Adquisición de datos

Estas pantallas son para que durante el escaneo de la muestra se pueda llevar un registro de cómo se comporta en tiempo-real la fase y amplitud de la señal.

Posición x	Posición y	Amplitud	Fase
0.0000	0.0000	0.1086	22.6200
0.0000	0.1000	0.1132	27.8412
0.0000	0.2000	0.1169	26.8620
0.0000	0.6000	0.1310	26.5428
0.0000	0.7000	0.1272	26.8140
0.0000	0.8000	0.1195	25.9056
0.0000	0.9000	0.1174	25.1340
0.0000	1.0000	0.1193	19.6020
0.0000	1.1000	0.1288	25.7904
0.0000	1.2000	0.1254	25.6944

Fig A.12 Tabla de datos *.dat



Inicialización de Puerto

Referencias

Ogata, K. (1998). *Ingeniería de Control Moderno* (3ª ed.). Prentice-Hall

Kuo, B. (1996). *Sistemas de Control Automático* (7ª ed.). Prentice-Hall

Apéndice 2 “Productos de Investigación”

- B. R. Briseño-Tepepa, E. Marin, E. San Martin Martinez, A. Cruz-Orea, “Thermal Wave resonator Cavity Applied to the Study of the Thermal Diffusivity of Coffe Infusions”, Int. J. Thermophys 30:1591-1597(2009).
- B. Briseño Tepepa, E. Marin, M.M. Mendez Gonzalez', A. Cruz Orea, F. Sánchez Sinécio, ”Superficial and In-depth Images of Biological Sample Using Photopyroelectric Microscopy”, Advanced Summer School in Physics 2007, Frontiers in Contemporary Physics, American Institute of Physics, Conference Proceedings, Vol. 960, pp. 216-221 (2007).
- B. R. Briseno-Tepepa, J.L. Jimenez-Perez, R. Saavedra, R. Gonzalez-Ballesteros, E. Suaste, A.Cruz-Orea, “Photopyroelectric Microscopy of Plants Leaves” Int. J. Thermophys. 29:2200-2205(2008).(Artículo Publicado durante la realización de esta tesis con resultados previos de Maestría)
- Arturo Domínguez Pacheco · Claudia Hernández Aguilar · Alfredo Cruz Orea · Blanca R. Briseño-Tepepa · Feliciano Sánchez Sinécio · Efrain Martínez Ortíz · Justo P. Valcarcel, ”Evaluation of Wheat and Maize Seeds by Photoacoustic Microscopy, Int. J. Thermophys. 30:2036-2043(2009)