

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA
FISICOQUIMICA**

**ESTUDIO DE TRANSPORTE DE OXIGENO FOTOSINTETICO Y
DE CALOR, POR ESPECTROSCOPIAS FOTOTERMICAS**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL TITULO DE DOCTOR EN CIENCIAS
(FISICOQUIMICA) PRESENTA EL M. en C.**

JUSTO PASTOR VALCARCEL MONTAÑEZ

1997

**TUTOR : Dr. JUAN JOSE ALVARADO GIL
COTUTOR : Dr. JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado:

Dr. Joaquín Palacios Alquisira

Dr. Mayo Villagrán Muniz

Dr. Victor Olalde Portugal

Dr. Luís González de la Vara

Dra. Suemi Rodríguez Romo

Dr. Carlos Vázquez López

Dr. Alfredo Cruz Orea

*A la memoria de mis padres
y al amor de mi familia.*

AGRADECIMIENTOS

Cualquier trabajo de conjunto requiere el concurso mutuo de innumerable cantidad de personas: investigadores, secretarias, personal de servicios y muchos más que, aunque siendo parte de las labores normales, ofrecen y dan más de lo que les está asignado. Faltaría espacio para llenarlo con sus nombres y es así como a todos, que no menciono aquí, les doy las gracias.

Pero entre ellos y por que fueron el soporte directo de mi investigación presento mi agradecimiento:

- al Dr. Juan José Alvarado Gil, asesor de mi trabajo de investigación, por su persuasiva calidad humana, confianza y actitud permanente de investigador.
- al Dr. Joaquín Palacios Alquisira, cotutor de esta labor, por su interés y contribución insuperable al conocimiento y progreso de la misma, en el área de polímeros.
- al Dr. Jesús Guzmán García y al Dr. Germund Höjer, de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química-UNAM; a la srta. Irma Mejía y al sr. Marcos Ordaz, de la Sección de Servicios Escolares, por su orientación, consejo y asistencia oportuna para alcanzar esta meta.
- al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV-IPN) y a todos los profesores del Departamento de Física por su colaboración y contribución en este empresa, especialmente al Dr. Rafael Baquero Parra.
- al Dr. Feliciano Sánchez Sinencio, Director del Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA), por su dedicación y empeño en el desarrollo de la ciencia aplicada en México y por el apoyo brindado durante el perfeccionamiento de esta Tesis.
- a los compañeros del Laboratorio de Espectroscopias Fototérmicas por su amistad, alianza y presencia en todas las labores de información y pesquisas realizadas: Dr. Alfredo Cruz Orea, Dr. Abraham Balderas López, Dr. Daniel Acosta Avalos, M. en C. José Antonio Calderón, Ingeniera Esther Ayala Maycotte y, muy en especial, al M. en C. Gerardo Gutiérrez Juárez y su esposa Irma Sánchez Enríquez.
- al Ingeniero Jorge Antonio Polanía Puentes, rector de la Universidad Surcolombiana (USCO) y a mis compañeros profesores de la Facultad de Educación, por su patrocinio, soporte y respaldo en la obtención de mi Comisión de Estudios.
- a los señores Miguel Teodosio Ramos y Joel Cruz Tórres, del CINVESTAV-IPN, con quienes se compartieron mutuos entendimientos y costumbres patrias durante mi permanencia en México.

CONTENIDO

CAPITULO 1

1.1	Introducción	1
1.2	Desarrollo del trabajo	4
1.3	Motivación	7
1.4	Referencias	8

CAPITULO 2

2.1	Fundamentos teóricos generales	
	La técnica fotoacústica	9
	Mecanismos de generación de la señal fotoacústica	10
	Difusividad térmica	
	Expansión térmica	
	Flexión termoelástica	11
	Evolución de gases	12
2.2	La ecuación de difusión de calor	
2.3	Celdas fotoacústicas	15
	Celda fotoacústica cerrada	
2.4	Absorción de Beer y Absorción superficial	16
	Absorción de Beer	17
	Absorción superficial	18
	Componente térmica	19
	Componente bórica	20
2.5	Celda fotoacústica abierta (OPC)	25
2.6	Determinación de la capacidad calorífica por unidad de volumen	28
2.7	Referencias	34

CAPITULO 3

3.1	Identificación de polímeros	
	Definición de un polímero	38
	Descripción física de un polímero	40
3.2	Propiedades generales	
	Propiedades mecánicas	
	Ensayo de tracción	43

Ensayo de flexión	44
Ensayo de compresión	45
Modelos teóricos	46
Polímeros semicristalinos. Fenómeno fractura	
Fluencia bajo cargas estáticas	48
Ensayos de impacto	49
Otros ensayos mecánicos	
Ensayo por propiedades térmicas	
Determinación de la microestructura de cadena de un polímero	50
3.3 Caracterización espectroscópica en el IR: métodos	
3.4 Fotofísica de polímeros	
3.5 Espectroscopía de resonancia nuclear (NMR)	52
3.6 Análisis térmico diferencial	
3.7 Análisis termogravimétrico (TGA)	53
3.8 Algunas características de los polímeros	
Propiedades térmicas	
Temperatura de ablandamiento	
Inflamabilidad	
Propiedades ópticas	
Transmitancia y reflectancia	
Color	54
3.9 Ampliación de algunos términos	55
3.10 Reología	
3.11 Polímeros: propiedades térmicas	56
Conductividad térmica	57
Difusividad térmica	59
Capacidad calorífica por unidad de volumen	
Expansión o dilatación térmica lineal	
3.12 Procesos de fotosíntesis	61
3.13 Análisis de evolución de oxígeno fotosintético	
Inducción fotosintética	64
Mecanismo estomatal	66
Importancia de la micorriza	67
3.14 Referencias	69

CAPITULO 4

	Preparación de muestras y montajes experimentales	
4.1	Introducción	70
4.2	Montaje experimental para determinar las propiedades térmicas de polímeros Montaje para las mediciones de difusividad térmica Determinación de la difusividad térmica Dependencia con la frecuencia de la fase de la señal, en el régimen termoelástico	
4.3	Medición de la capacidad calorífica por unidad de volumen	74
	Capacidad calorífica por unidad de volumen de sólidos	
4.4	Capacidad calorífica por unidad de volumen de líquidos	79
4.5	Celda fotoacústica de dos haces	80
4.6	Celda fotoacústica de temperatura variable	83
4.7	Descripción experimental para determinar cambios de fase	84
4.8	Referencias	87
4.9	Montaje experimental para medir oxígeno fotosintético	89
4.10	Espectroscopia fotoacústica. Montaje experimental	91
4.11	Muestras poliméricas	93
4.12	Muestras vegetales	94
4.13	Utilización de la micorriza	
4.14	Referencias	96

CAPITULO 5

	Resultados experimentales	
5.1	Polímeros	98
	Materiales y método	
	Difusividad térmica	99
	Capacidad calorífica por unidad de volumen	
	Resultados muestras poliméricas	102
	Discusión	108

	Referencias	111
5.2	Plantas	112
	Distribución del trabajo	
5.2a	Materiales y método: primera etapa	113
5.2ai	Resultados y conclusiones: primera etapa	
5.3	Materiales y método : segunda etapa	114
	Material vegetal	115
5.3a	Resultados y conclusiones: segunda etapa	117
5.4	Materiales y método: tercera etapa	119
5.4a	Resultados y conclusiones: tercera etapa	121
5.6	Análisis de perfil de profundidad y técnica de separación de fase	122
5.7	Referencias	129
 CAPITULO 6		
6.1	Conclusiones generales y Perspectivas	130
 APENDICE A		
A.1	Conductividad térmica	133
	Consideraciones experimentales	
A.2	Métodos de prueba	136
	Método protegido de placa caliente	
	Método doble protegido de placa caliente	138
	Método de flujómetro de calor protegido	
	Método radial de flujo de calor	139
	Método de flujo de calor transiente	140
	Método de línea fuente (o alambre caliente)	
	Método de fuente plana	142
A.3	Difusividad térmica	
 APENDICE B		
	Discusión sobre las características térmicas de polímeros	144
B.1	Conductividad térmica y difusividad térmica	
B.2	Capacidad calorífica por unidad de volumen	148
B.3	Expansión lineal térmica	149
B.4	Referencias de apéndices A y B	150

CAPITULO 1

1.1 Introducción.

En un sentido amplio, la espectroscopia puede definirse como el estudio de la interacción de la energía con la materia. Por lo tanto, es una ciencia que involucra muchas disciplinas y numerosas técnicas. Por ejemplo, en el campo de la física de altas energías, la radiación es suficientemente energética para perturbar seriamente, y en algunos casos, aún transformar la materia con la cual actúa. Por otra parte, en la forma más antigua de espectroscopia, la espectroscopia óptica, la energía es usualmente más baja para perturbar o alterar visualmente el material bajo estudio. La energía utilizada en espectroscopia óptica existe en la forma de fotones ópticos o cuanta con longitudes de onda que van desde abajo de 1Å en la región de rayos X hasta más de 100 micrones ($10^{-6}m$) en el lejano infrarrojo. Debido a su versatilidad, rango y naturaleza no destructiva, la espectroscopia óptica mantiene un uso muy amplio y es la herramienta más importante para la investigación y caracterización de las propiedades de la materia.

Las espectroscopias ópticas convencionales tienden a estar en dos grandes categorías. La primera categoría contempla el estudio de los fotones ópticos que son transmitidos a través del material de interés, esto es, el estudio de esos fotones que no interactúan con el material. La segunda categoría analiza los fotones que son reflejados por el material. Casi todos los métodos ópticos convencionales son variaciones de estas dos técnicas básicas. Como tales, ellas se distinguen no solo por el hecho de que los fotones ópticos constituyen un haz de energía incidente, sino también por el hecho de que los datos son obtenidos detectando algunos de estos fotones después que el haz ha interactuado con la materia o con el material bajo investigación. Debe observarse que estas técnicas ópticas excluyen la detección y análisis de esos fotones que han sufrido una absorción, o aniquilación, por la interacción con el material.

En adición a materiales débilmente absorbentes, hay una gran cantidad de sustancias no gaseosas, tanto orgánicas como inorgánicas que no obedecen a la transmisión convencional o modos de reflexión de la espectroscopia óptica. Estos son materiales altamente dispersores de la luz, tales como polvos, geles, sólidos amorfos, materiales grasos y suspensiones. Otros materiales difíciles son aquellos que son ópticamente opacos y tienen dimensiones que exceden la profundidad de penetración de los fotones. En el primer caso, la señal óptica está compuesta de una compleja combinación de fotones reflejados especularmente,

difusamente reflejados y transmitidos, haciendo que los análisis de los datos sean complicados. En el último caso, las propiedades absorptivas de los materiales son difíciles de determinar, ya que esencialmente ningún fotón es transmitido. Con el paso de los años, algunas técnicas han sido desarrolladas para permitir la investigación óptica de sustancias opacas y altamente reflectoras de la luz.

Las más comunes de éstas son la reflectancia difusa, la reflexión total atenuada, la espectroscopia de reflexión interna y la dispersión Raman. Todas estas técnicas han sido útiles pero poseen ciertas limitaciones.

En particular, cada método es aplicable solamente a una pequeña cantidad de materiales y cada una de ellas es útil dentro de rangos pequeños de longitudes de onda para que los datos obtenidos tengan el grado de validez importante.

Durante los últimos años, se ha desarrollado otra técnica óptica para el estudio de aquellos materiales que son inapropiados para las metodologías convencionales de transmisión o reflexión. Esta técnica, llamada *espectroscopia fotoacústica* o PAS es diferente de las técnicas convencionales principalmente en que, a pesar de que la energía incidente es en forma de fotones ópticos, la interacción de estos fotones con el material bajo investigación no es a través de la detección subsecuente y análisis de algunos de los fotones, sino a través de una medición directa de la energía absorbida por el material como resultado de su interacción con el haz de fotones.

Hay tres tipos generales de aplicaciones de los métodos fotoacústicos:

- espectroscopia fotoacústica (celda cerrada).- En esta clase de aplicación, la amplitud de la señal fotoacústica es medida en un rango de longitudes de onda de excitación óptica, produciendo un espectro fotoacústico.
- determinación de propiedades termoelásticas u otras propiedades físicas de materiales (celda abierta).- Información variada puede ser obtenida convenientemente con la ayuda de la generación óptica de ondas térmicas u ondas acústicas.
- monitoreo fotoacústico de procesos fotoquímicos (celda cerrada).- A partir de la liberación de moléculas de forma pulsada, se genera un sonido.

En la espectroscopia fotoacústica, la muestra que va a ser estudiada es colocada dentro de una celda cerrada o cámara.

En el caso de sólidos, la muestra ocupa solamente una porción de la cámara y el resto de la cámara se llena con gas no absorbente, como el aire. En adición, la cámara contiene un micrófono sensitivo. La muestra es iluminada con luz monocromática que bien puede pasar a través de un modulador electromecánico o su intensidad es modulada en alguna otra forma. Si cualesquiera de los fotones incidentes son absorbidos por la muestra, los niveles internos de energía de la muestra son excitados. Luego de la subsiguiente desexcitación de estos niveles de

energía, toda o parte de la energía del fotón absorbido es transformada en calor a través de procesos de desexcitación no radiativos. En un gas, esta energía calorífica aparece como energía cinética de las moléculas del gas, mientras que en sólidos o líquidos, ésta aparece como energía vibracional de iones o átomos. Ya que la intensidad de la radiación incidente es modulada, el calentamiento interno de la muestra es también modulado.

Como la fotoacústica mide el calentamiento interno de la muestra, esto es claramente una forma de calorimetría, así como también una forma de espectroscopia óptica. Hay muchas técnicas calorimétricas por las cuales se puede detectar y medir el calor producido durante un proceso físico o químico. La aproximación más rápida para la detección de la producción de calor es emplear un calorímetro convencional basado en los usuales sensores de temperatura tales como termistores o termopilas.

Estas técnicas clásicas tienen varias desventajas inherentes en términos de sensibilidad, tiempo de respuesta y la velocidad a la cual es posible tomar las mediciones. Otras técnicas calorimétricas miden la producción de calor a través de cambios de presión y volumen producidas en la muestra o en algún material transductor apropiado en contacto con la muestra.

Con los micrófonos actuales y su electrónica asociada es posible detectar aumentos de temperatura en un gas de 10^{-6} °C o una entrada térmica del orden de 10^{-9} cal/cm³ s.

La principal desventaja con un detector que responda a cambios de volumen es que el tiempo de respuesta está limitado tanto para el tiempo transiente para una onda sonora en el gas, dentro de la cavidad de la celda y por la respuesta relativa de baja frecuencia del micrófono. Juntos, estos dos factores tienden a limitar el tiempo de respuesta del micrófono-gas a $10\mu\text{seg}$ o mayores.

Al tratar con líquidos o muestras sólidas gruesas, es posible medir la producción de calor a través de variaciones subsecuentes de presión o de esfuerzo en el mismo material por medio de detectores piezoeléctricos, en íntimo contacto con la muestra. Con estos detectores, pueden determinarse cambios de temperatura de 10^{-7} a 10^{-6} °C, las cuales para sólidos típicos o líquidos corresponden a entradas térmicas del orden de 10^{-6} cal/cm³ s.

Durante los últimos años se ha demostrado que la técnica fotoacústica es una excelente herramienta para el estudio de la espectroscopia, así como en el análisis y determinación de las propiedades térmicas en una amplia cantidad de materiales, considerados en muchas referencias de las que solo muy pocas se mencionan en el índice bibliográfico [1,2,3,4].

Nosotros mostramos el alcance de la técnica fotoacústica estudiando las propiedades ópticas y térmicas de cierta clase y número de polímeros. Por otra parte las mediciones de la evolución de oxígeno en sistemas fotosintéticos han sido desarrolladas durante varias décadas. En la Ref. [1] están descritos varios métodos para la detección de oxígeno en fotosíntesis en la parte última de los sesenta. Después de esto, el mejoramiento del método de electrodo del tipo Clark [2,3], condujo a importantes contribuciones sobre la detección de oxígeno en estudios de fotosíntesis hasta el día de hoy [4]. Con el advenimiento de la fotoacústica (PA) y las técnicas fototérmicas relacionadas en los comienzos de los setenta [5,6] se ha propuesto un nuevo método PA basado en la celda fotoacústica cerrada, para estudiar la evolución de O₂ en las hojas. Aún cuando el método del electrodo y el fotoacústico de celda cerrada han demostrado muy bien su utilidad en el estudio de evolución de oxígeno, ellos fallan, sin embargo, en la capacidad de realizar las mediciones *in vivo* e *in situ*, pues las mediciones con ambas técnicas se llevan a cabo sobre cloroplastos aislados o partes de hojas desprendidas. En el caso de electrodo de Clark, aún cuando las medidas se pueden realizar *in vivo* e *in situ*, la velocidad de respuesta del sistema lo hace impreciso debido a su incapacidad para hacer detecciones rápidas. En contraste a estos métodos, se propuso recientemente la técnica de la celda fotoacústica abierta (OPC) que ha demostrado su capacidad para llevar a cabo mediciones de evolución de oxígeno fotosintético *in vivo* e *in situ* y a tiempo real de hojas de vegetales [10], así como la obtención de los espectros de absorción óptico de dichas muestras. También, utilizando la celda fotoacústica cerrada, se realizaron las pruebas para aplicar el método de separación de espectros en la fase y de perfiles de profundidad. Durante el desarrollo de este trabajo se mejoraron, diseñaron y construyeron nuevos tipos de sistemas con los cuales se pueden determinar las temperaturas de cambio de fase de primer orden de algunos sólidos y se determinan los valores de la capacidad calorífica por unidad de volumen de líquidos.

1.2 Desarrollo del trabajo.

En esta Tesis mostraremos también que la fotoacústica es una técnica adecuada al estudio de sistemas vegetales, particularmente en la caracterización de mecanismos de fotosíntesis.

Utilizando la OPC, se hacen las mediciones y análisis de parámetros fotosintéticos como la evolución de oxígeno en plantas *in vivo* e *in situ*. Las medidas realizadas en plantas verdes permiten construir curvas de actividad fotosintética a tiempo real en función de la intensidad luminosa y del tiempo.

En nuestro trabajo se estudian, en particular, las asociaciones de hongos endomicorrícicos denominadas arbusculares con las raíces de plantas que son de gran interés tanto económico como ecológico. En especial se realizan ensayos

donde se evalúan los posibles efectos benéficos que estos hongos ocasionan en las plantas.

Nuestros experimentos se enfocaron en una planta muy importante en nuestra diaria alimentación: el maíz.

De manera general, se ha observado por evaluaciones de campo, que la micorriza estimula el crecimiento, la producción de fruto y acorta el ciclo vegetativo. En este trabajo se mostrará que las plantas menos manipuladas por la técnica tradicional de fitomejoramiento, responden mejor a la inoculación de estos hongos. Desde el punto de vista ecológico estos hongos parecen ser fundamentales para la persistencia de especies no cultivadas en ambientes poco turbados por el hombre y resultan básicas en el establecimiento de vegetales dominantes en ambientes extremos, como los áridos, semiáridos y en aquellos donde el fósforo es escaso.

Este trabajo se ha desarrollado en 6 **capítulos** y 2 **Apéndices**:

Capítulo 1: en este capítulo se presenta una semblanza del efecto fotoacústico, su importancia en el área de los ensayos no destructivos a gran parte de materiales, lo que constituye un notable avance en la línea de espectroscopias modernas.

Se precisa el tema sobre el cual se va a realizar la investigación: por una parte se investiga la evolución de oxígeno en plantas cuyo rendimiento se basa en la influencia de una simbiosis micorrízica y por otra parte la determinación de las propiedades térmicas de polímeros que son, en este siglo, el más extenso de los avances en uso de materiales. Se discute también la motivación que ha dirigido este trabajo cuya intención principal es la de proseguir la investigación en esta área en la comunidad académica.

Capítulo 2: en este capítulo se describe la teoría básica sobre el fenómeno fotoacústico y describe los procesos y mecanismos más importantes responsables de la conversión de luz en sonido, así como de las celdas fotoacústicas utilizadas. Se deriva la ecuación termodinámica básica la cual explica la difusión de calor a través de un material, discutiendo brevemente la incidencia que en estos procesos juega la conocida Ley de Beer, mostrando las posibilidades de la espectroscopia fotoacústica para el estudio de las propiedades ópticas, térmicas y termomecánicas de materiales. En el caso de la evolución de oxígeno en plantas, se explican en detalle los mecanismos físicos que generan la señal fotoacústica y, en especial, los factores que hacen coherente la interpretación dada por la componente básica. Así mismo, se hace una descripción del tipo de celda utilizada para detectar la generación de oxígeno.

Capítulo 3:

a) aquí se elabora una recopilación muy importante sobre la identificación de un polímero, su descripción física y cómo está molecularmente constituido.

En particular se detallan los polímeros que se van a estudiar y su importancia, suministrados por el laboratorio de Física Aplicada del CINVESTAV (Mérida) y por el Laboratorio de Química Macromolecular, de la Facultad de Química Macromolecular, de la UNAM, México D.F.

b) se elabora una reseña del fenómeno de la fotosíntesis, presentando la importancia del maíz como sistema a estudiar y se hace una descripción de la simbiosis conocida como micorriza. Las muestras vegetales fueron suministradas por el departamento de Biotecnología de Plantas, del CINVESTAV (Irapuato).

Capítulo 4: en este capítulo se presenta de manera detallada los arreglos experimentales que nos permiten estudiar las propiedades ópticas y térmicas de los materiales, así como la evolución de oxígeno en plantas verdes. Además se presenta una nueva versión de la celda fotoacústica cerrada y de la OPC, de temperatura variable con la cual se realizaron, en pruebas preliminares, las posibilidades para el seguimiento de transiciones de fase de primer orden, en sólidos. En este capítulo también se describe el diseño con el cual se realizaron las mediciones y se obtuvieron los valores de la capacidad calorífica por unidad de volumen de sólidos y líquidos.

Capítulo 5: aquí se presentan los resultados de nuestros experimentos en polímeros y plantas verdes mostrando la gran adaptabilidad y confiabilidad de la espectroscopia fotoacústica en el análisis de propiedades ópticas y térmicas de gran variedad de materiales.

Capítulo 6: Se presentan las conclusiones y las amplias perspectivas de las investigaciones aquí iniciadas.

Los 2 **Apéndices** comprenden :

El Apéndice A en donde se resaltan dos aspectos muy importantes para el conocimiento de los materiales poliméricos: las técnicas experimentales actuales y métodos térmicos de prueba sobre polímeros.

El Apéndice B amplía las relaciones y detalles característicos de los parámetros térmicos de polímeros, en general.

1.3 MOTIVACION

Serían inobjetable los diferentes motivos que me llevaron a tomar con interés la participación en todo el desarrollo de este trabajo.

La importancia en realizar este estudio recae especialmente en la gran factibilidad que ofrece la técnica de la espectroscopia fotoacústica para determinar las propiedades ópticas y térmicas de una gran cantidad de materiales siendo, a su vez, no destructiva y que ocupa o emplea sólo una pequeña porción del material que va a analizarse. Así mismo, está demostrado que la técnica también es segura y confiable para estudios de actividad fotosintética en plantas *in vivo* e *in situ*. Este método no destructivo puede ser muy útil para estudios más avanzados en la fisiología de las plantas y en otras investigaciones donde se consideren las interacciones de sistemas químicos con biológicos. También, la posibilidad de realizar estas mediciones ayudarán en estudios sobre respuestas fotosintéticas de plantas de acuerdo con la forma que tengan de adquisición de su alimento, intensidad de luz, condiciones del aire, temperatura y de otros cambios ambientales atmosféricos.

Por otra parte, la misma sensibilidad de las técnicas fototérmicas nos permite encontrar utilizando, tanto la celda fotoacústica abierta así como la celda fotoacústica cerrada, las propiedades térmicas y ópticas de polímeros, materiales de indudable importancia en todos los campos de nuestra vida diaria.

Usualmente el interés tecnológico de estos materiales está dirigido principalmente al mejoramiento de sus propiedades mecánicas y, por tanto, el conocimiento de sus propiedades térmicas es también importante en la caracterización de estos materiales. Los resultados de la caracterización térmica, mediciones de difusividad térmica, conductividad térmica y capacidad calorífica por unidad de volumen muestran que este tipo de materiales presentan la influencia de tres constituyentes principales: cristalinidad, viscosidad y número de partículas (o granos) por gramo, que son inherentes a la preparación de los materiales.

Estos datos de propiedades térmicas serán vitales en la preparación y obtención de los productos poliméricos finales.

Estos análisis de materiales con el fin de obtener sus diferentes propiedades termofísicas son de mucho interés, tanto científico como comercial, especialmente aplicados en el campo de la biofísica y ciencia de materiales.

1.4 Referencias.

- [1] A. Burr, and D. Mauzerall, *Biochim. Biophys. Acta* **153**, 614 (1968).
- [2] T. Delieu, and D. A. Walker, *New Phyto.* **71**, 201 (1972).
- [3] T. Delieu, and D. A. Walker, *Plant Physiol.* **73**, 534 (1983).
- [4] D. A. Walker, *Philos. Trans. R. Soc. London Sect. B*, **323**, 313 (1989).
- [5] A. Rosencwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy* (Wiley, New York, 1980).
- [6] H. Vargas and L. C. M. Miranda, *Phys.Rep.* **161**. 45 (1988).
- [7] P. Poulet, D. Cahen, and S. Malkin, *Biochim. Biophys. Acta* **724**, 433 (1983).
- [8] M. D. Silva, I. N. Bandeira, and L. C. M. Miranda, *J. Phys. E* **20**, 1476 (1987).
- [9] M. V. Marquezini, N. Cella, A. M. Manzanares, H. Vargas, and L.C.M. Miranda, *Meas. Sci. Technol.* **2**, 325 (1991).
- [10] A. C. Pereira, M. Zerbetto, G. C. Silva, H. Vargas, W. J. Silva, G. Oliveira Neto. N. Cella, and L. C. M. Miranda, *Meas. Sci. Technol.* **3**, 931 (1992).
- [11] *Radelkis Manual- Biological Micro-analyzer-type OP-210/3*.
- [12] G. Bultz. B. A. Horwitz, S. Malkin, and D. Cahen, *Biochim.. Biophys. Acta* **679**, 425 (1982).
- [13] V. Olalde P., *Bioquímica Ecológica, Avance y Perspectiva*, **16**, 1997.

CAPITULO 2

2.1 Fundamentos Teóricos Básicos.

La técnica fotoacústica.

La técnica fotoacústica aplicada a sólidos consiste en la producción de sonido por la absorción de luz modulada (o pulsada) de un material en contacto con el gas. La energía luminosa absorbida se convierte en calor, provocando una modulación de temperatura; ésta, a su vez, genera un efecto mecánico de expansión y compresión periódico del gas, dando origen a ondas sonoras. Así, el efecto fotoacústico investiga procesos de desexcitación no radiativos que ocurren en un sistema periódicamente excitado por absorción de luz modulada. A través del efecto fotoacústico, se detectan variaciones de presión correspondientes a modulaciones de temperatura, lo que nos permite estudiar las propiedades térmicas, termomecánicas y ópticas de un material. Una de las principales ventajas del efecto fotoacústico es la capacidad para obtener espectros similares al espectro de absorción óptico de cualquier tipo de materiales sólidos o semisólidos, sean cristalinos, polvos, amorfos, tierras, geles, etc. Esta capacidad está basada en el hecho de que solamente la luz absorbida es convertida en sonido, lo cual es apropiado para realizar espectroscopia fotoacústica en los materiales poliméricos analizados en este trabajo, ya que no solo se pueden determinar las características físicas y propiedades térmicas sino que se pueden realizar estudios de desexcitación y condiciones superficiales. Así mismo, esta técnica es útil para obtener los espectros de absorción óptica de estos materiales poliméricos, que pueden ser totalmente opacos a la luz transmitida.

Utilizando la técnica fotoacústica para estudiar plantas, se espera observar el efecto térmico usual en los sólidos, además de un efecto adicional como consecuencia de reacciones químicas (parte de la energía es almacenada para participar de las reacciones fotosintéticas). Por otra parte, los estudios realizados permiten concluir que la señal fotoacústica observada refleja además la ocurrencia de otros efectos además de los térmicos. Particularmente el proceso de fotosíntesis implica una liberación -o absorción- de gas, lo que produce cambios de presión dentro del volumen restringido de la cámara fotoacústica. Este efecto de variación de presión se conoce como **efecto bórico**; ocurre en hojas vivas, para frecuencias de modulación bajas (típicamente decenas de hertz), cuando hay una fase gaseosa adyacente con la célula fotosintetizante y se debe principalmente a la producción de oxígeno.

Se ha demostrado que es posible observar separadamente cada una de las contribuciones de la señal fotoacústica [1,2,3,4,5], lo que permite extraer diferentes informaciones sobre el proceso fotosintético. En general, hay cuatro mecanismos de generación de la señal fotoacústica en materiales:

- a. Difusión térmica
- b. Expansión térmica
- c. Flexión termoelástica
- d. Evolución de gases.

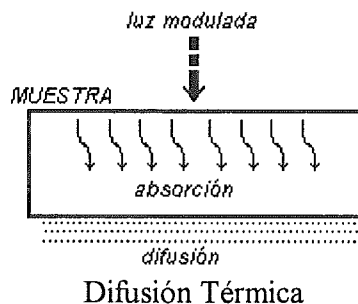
Cada uno de estos mecanismos serán descritos brevemente a continuación, para dar los principales fundamentos de cada uno de ellos.

Mecanismos de generación de la señal fotoacústica.

1. *Difusión Térmica.*

El proceso de difusión es un fenómeno físico que determina la velocidad de flujo de una sustancia a través de un material. El espesor del material, para el flujo de calor, se considera térmicamente fino o térmicamente grueso, dependiendo de si el tren de ondas de calor atraviesa o no completamente la muestra.

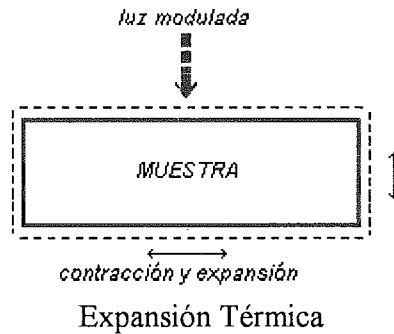
La radiación electromagnética modulada es absorbida por la muestra sólida y convertida (total o parcialmente) en calor. El calor modulado producido por la muestra se difunde a través del gas en contacto con ésta, dentro de la celda fotoacústica. El modelo representado por Rosencwaig y Gersho [1], (**Celda Fotoacústica Cerrada**) para la difusión térmica, asume que la película de gas mas próxima a la muestra sufre expansiones y contracciones periódicas, actuando como un pistón vibratorio sobre el resto de gas. Las variaciones de presión así producidas generan ondas acústicas captadas por el micrófono acoplado a la celda fotoacústica.



2. *Expansión térmica.*

Todo material, en general, sufre transformaciones químicas y físicas al ser sometido a cambios de temperatura.

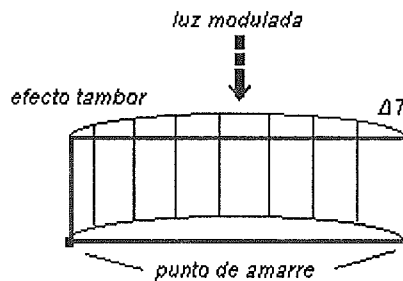
Si siguiendo la teoría de [2], el resultado causado por la absorción de la radiación modulada puede hacer que la propia muestra se expanda periódicamente; así, la superficie de la muestra presentaría vibración mecánica, actuando como otro pistón vibratorio adicional al considerado por Rosencwaig y Gersho.



El efecto de expansión térmica es dominante en los casos de frecuencias de modulación altas y muestras con bajo coeficiente de absorción óptica, siendo normalmente despreciables las medidas efectuadas en materiales biológicos.

3. *Flexión termoelástica.*

La flexión termoelástica considerada por Rousset y colaboradores [17] puede ser observada cuando la absorción de luz modulada produce un gradiente de temperatura dentro de la muestra. Este gradiente, perpendicular a la expansión de la muestra, hace que la expansión térmica sufrida por ésta varíe con la profundidad en relación con la superficie iluminada. De esta manera, la muestra es flexionada periódicamente conforme la dirección del gradiente de temperatura y ese "efecto tambor" genera una señal acústica.



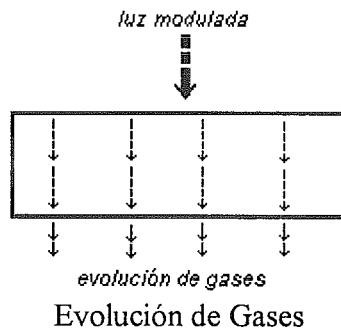
Flexión termoelástica

4. Evolución de gases.

Termodinámicamente, el aumento de presión en un sistema conduce al incremento tanto de temperatura como de volumen. Siendo que el volumen de la celda fotoacústica permanece constante y que las variaciones de temperatura son demasiado pequeñas por la acción de la luz modulada, un aumento de presión por pequeña que sea, determinará una contribución a la señal fotoacústica.

En 1982, Bults y colaboradores [3] observaron que la incidencia de luz en determinadas plantas puede inducir reacciones fotoquímicas que resultan en la liberación de gases, utilizando el efecto fotoacústico. En el caso de las hojas vegetales con incidencia de luz, parte de la energía absorbida se convierte en energía química. En este proceso, que es la fotosíntesis, hay intercambio de gases entre la muestra y la atmósfera. El micrófono de la celda fotoacústica capta variaciones de presión correspondientes a intercambios gaseosos entre la hoja y el gas presente en la cámara; de este modo, la evolución de gases contribuye a la señal observada.

En el estudio de muestras vegetales, los principales mecanismos que deben ser considerados son los de difusión térmica y de evolución de gases. Y en el caso de polímeros los mecanismos más importantes son los de difusión térmica y los de expansión o deflexión termoelástica.



2.2 La ecuación de Difusión de Calor.

En esta sección estudiaremos el modelo teórico unidimensional de transporte de calor en materiales sólidos, con las restricciones físicas comunes a una muestra homogénea.

De acuerdo con la Termodinámica, el flujo de calor puede ser expresado por:

$$\Phi(r, t) = -\kappa \nabla T(r, t) \quad (2.1)$$

donde κ es la conductividad térmica y ∇T la variación de temperatura.

La cantidad de calor Q por unidad de tiempo en un volumen unitario es correspondiente al flujo que lo atraviesa, más una cantidad de calor generado (o absorbido) por fuentes (o sumideros) en el volumen del material:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = -\oint_s \Phi(r, t) \cdot dS + \int_V S(r, t) dV \quad (2.2)$$

donde el término $S(r,t)$ representa las fuentes de calor. Aplicando la primera ecuación a la segunda, obtenemos

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \oint_s \kappa \nabla T(r, t) \cdot dS + \int_V S(r, t) dV \quad (2.3)$$

Utilizando el Teorema de la Divergencia de Gauss,

$$\oint_s A \cdot dS = \int_V \nabla \cdot A \, dV \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \int_V (\kappa \nabla \cdot \nabla T(r, t) + S(r, t)) dV \quad (2.5)$$

y usando

$$Q = mc\Delta T \Rightarrow \frac{\partial Q}{\partial t} = \int_V \rho c \frac{\partial T}{\partial t}(r, t) \, dV \quad (2.6)$$

donde c es el calor específico y ρ la densidad del medio, se obtiene

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t}(r, t) = \nabla^2 T(r, t) + \frac{S(r, t)}{k} \quad (2.7)$$

donde $\alpha = \frac{k}{\rho c}$ es la difusividad térmica del medio. (κ , $cal/cm \, s \, ^\circ C$), (ρ , densidad g/cm^3), (c , calor específico $cal/g \, ^\circ C$).

La ecuación (2.7) se conoce como la **Ecuación de Difusión Térmica**.

La ecuación de difusión térmica en una dimensión está dada por

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} T(x, t) - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} T(x, t) + \frac{S(x, t)}{\kappa} = 0 \quad (2.8)$$

el término S/κ representa las fuentes de calor generadas en el medio debido a la absorción de luz incidente.

Considerando una dependencia temporal armónica $e^{j\omega t}$, donde $\omega = 2\pi f$, siendo f la frecuencia de modulación de la radiación incidente, se obtiene

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} T(x,t) = \frac{j\omega}{\alpha} T(x) e^{j\omega t} \quad (2.9)$$

El próximo paso a definir es el **Coefficiente de Difusión Térmica** $\mu = \left(\frac{\alpha}{\pi f}\right)^{1/2}$

y el **Coefficiente Complejo de Difusión Térmica** $\sigma = \left(\frac{1+j}{\mu}\right)$; ya que

$\sigma^2 = \left(\frac{j\omega}{\alpha}\right)$, podemos escribir las siguientes ecuaciones:

$$\frac{d^2 T(x)}{dx^2} - \sigma^2 T(x) + \frac{S(x)}{\kappa} = 0 \quad (2.10)$$

y

$$\frac{d^2 T(x)}{dx^2} - \sigma^2 T(x) = 0 \quad (2.11)$$

Las Ecs (2.10) y (2.11) representan las ecuaciones de difusión en una dimensión, con fuente y sin fuentes, respectivamente.

2.3 Celdas fotoacústicas.

La Figura (2.1) representa un esquema de una celda fotoacústica convencional cilíndrica indicando las posiciones de la muestra, material de soporte y columna de gas.

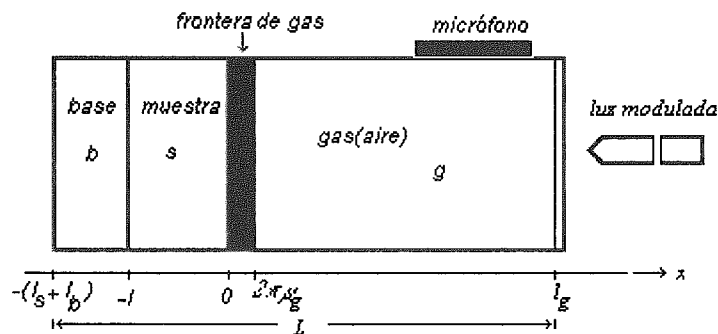


Figura (2.1). Esquema transversal de la celda fotoacústica convencional.

Se considera que el gas (g) y el soporte (b) no absorben la radiación incidente; así que, la ecuación (2.10) se refiere a la muestra (S), y la ecuación (2.11) se refiere a las regiones del soporte y del gas.

Una solución para la ecuación homogénea (2.11) es

$$T(x) = T(0) e^{-\sigma_s x} \quad (2.12)$$

donde $T(0)$ es la temperatura en la interface muestra-gas ($x=0$).

Se comprueba de este resultado que la amplitud de oscilación de la temperatura es atenuada con la distancia en relación con la fuente de calor (la muestra).

El modelo unidimensional de Rosencwaig y Gersho (RG) considera que las dimensiones del gas y del soporte de la celda fotoacústica son mucho mayores que sus longitudes de difusión térmica (μ_g y μ_b), respectivamente. Como las ondas que conducen el flujo de calor modulado son exponencialmente atenuadas a lo largo de la distancia de propagación, a una distancia de $2\pi\mu_g$ se puede ignorar una modulación de temperatura en el gas.

Así, podemos suponer que solamente una capa de gas, a una distancia x de la muestra, no superior a $2\pi\mu_g$ responderá térmicamente a la modulación de temperatura en la superficie de la muestra. De este modo, siguiendo el modelo RG, solamente la capa de gas más próxima a la muestra sufre expansiones y contracciones periódicas, actuando como un pistón vibratorio sobre el resto de gas.

Para encontrar la temperatura en la interfase muestra-gas, se resuelven las ecuaciones de difusión para la muestra, el gas y el soporte aplicando las condiciones de contorno-continuidad de temperatura y del flujo de calor en las interfaces.

El resultado obtenido para $x = 0$ es [1]

$$T(0) = \frac{\int \left[(b+1) e^{\sigma_s(1+\xi)} - (b-1) e^{-\sigma_s(1+\xi)} \right] S(\xi) d\xi}{\sigma_s \kappa_s \left[(g+1)(b+1) e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1) e^{-\sigma_s l} \right]} \quad (2.13)$$

donde $g = \kappa_g \sigma_g / \kappa_s \sigma_s$ y $b = \kappa_b \sigma_b / \kappa_s \sigma_s$.

Esta es la **ecuación general** para la temperatura en la interface muestra gas.

Siguiendo el modelo RG, a partir de $T(0)$ se calcula la temperatura media en la capa de gas adyacente a la muestra:

$$\bar{T}(t) = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} T(0)e^{-\sigma_g x + j\omega t} dx \approx \frac{1}{2\pi\sqrt{2}} T(0) e^{j(\omega t - \pi/4)} \quad (2.14)$$

La variación de presión en la cámara fotoacústica se calcula suponiendo que el gas es ideal y que la capa de gas con espesor $2\pi\mu_g$ sufra una expansión isobara, comprimiendo adiabáticamente el resto del gas. Así, se obtiene

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_o \mu_g T(0)}{\sqrt{2} l_g T(0)} e^{j(\omega t - \pi/4)} \quad (2.15)$$

donde T_o y P_o son, respectivamente, la temperatura y presión del ambiente en el gas y γ es la razón entre los calores específicos a presión y volumen constantes.

2.4 Absorción de Beer y Absorción superficial.

Una radiación incidente sobre un medio puede ser absorbida de diversas formas. Existen dos casos: **absorción de Beer** y **absorción superficial**.

Para cada una de estas clases de absorción, vamos a considerar las alternativas de *incidencia delantera* y *trasera*. Se llama incidencia delantera la que ocurre en la celda fotoacústica cerrada e incidencia trasera la que se presenta en la celda fotoacústica abierta. La razón de estas definiciones son históricas.

a. Absorción de Beer.

Siguiendo la Ley de Beer [4], sea I_o la intensidad de radiación incidente en $x=0$ (incidencia delantera en la superficie de la muestra), la intensidad en la posición x está dada por

$$I(x) = I_o e^{\beta(\lambda)x} \quad (2.16)$$

donde $\beta(\lambda)$ es el coeficiente de absorción óptica de la muestra.

Una tasa de calor depositada por unidad de volumen en la posición x es

$$S(x) = \eta_t \left[\frac{I(x+dx) - I(x)}{dx} \right] = \eta_t \frac{dI(x)}{dx} = \eta_t I_o \beta e^{\beta x} \quad (2.17)$$

η_t representa el *rendimiento cuántico térmico*, o sea, la fracción de energía absorbida que es convertida en calor.

Para la incidencia trasera, una absorción de Beer conlleva la siguiente expresión para la intensidad, en la posición x :

$$I(x) = I_o e^{-\beta(\lambda)(1+x)} \quad (2.18)$$

siendo la tasa de calor depositada (por unidad de volumen en la posición x) igual a

$$S(x) = \eta_t I_o \beta e^{-\beta(1+x)} \quad (2.19)$$

Sustituyendo estos términos de fuente en (2.13), se verifica que las siguientes expresiones corresponden a soluciones para la temperatura en la superficie de la muestra:

- Para incidencia delantera

$$T(0) = \frac{\eta_t \beta I_o}{\kappa_s (\sigma_s^2 - \beta^2)} \left[\frac{(1-r)(1+b)e^{\sigma_s l} - (1+r)(1-b)e^{-\sigma_s l} + 2(r-b)e^{-\beta l}}{(1+g)(1+b)e^{\sigma_s l} - (1-g)(1-b)e^{-\sigma_s l}} \right] \quad (2.20)$$

donde $r = \beta/\sigma_s$.

En el caso experimental de interés, ocurre absorción de Beer en la muestra. En el soporte y el aire, $b = g \cong 0$.

Con estas aproximaciones, obtenemos la expresión

$$T(0) = \frac{\eta_t \beta I_o}{\kappa_s (\sigma_s^2 - \beta^2)} \left[1 - r \frac{\cosh(\sigma_s l)}{\sinh(\sigma_s l)} + r \frac{e^{-\beta l}}{\sinh(\sigma_s l)} \right] \quad (2.21)$$

- Para incidencia trasera, tenemos

$$T(0) = \frac{\eta_t \beta I_o e^{-\beta l}}{\kappa_s (\sigma_s^2 - \beta^2)} \left[\frac{(1+r)(1+b)e^{\sigma_s l} - (1-r)(1-b)e^{-\sigma_s l} - 2(r+b)e^{\beta l}}{(1+g)(1+b)e^{\sigma_s l} - (1-g)(1-b)e^{-\sigma_s l}} \right] \quad (2.22)$$

utilizando las aproximaciones especificadas anteriormente, llegamos a

$$T(0) = \frac{\eta_t \beta I_o e^{-\beta l}}{\kappa_s (\sigma_s^2 - \beta^2)} \left[I + r \frac{\cosh(\sigma_s l)}{\sinh(\sigma_s l)} - r \frac{e^{\beta l}}{\sinh(\sigma_s l)} \right] \quad (2.23)$$

La Ec. (2.23) representa la temperatura en la interface muestra-gas, es decir, en $x=0$.

b. Absorción superficial.

Si consideramos la absorción de la radiación en la superficie de la muestra, el término fuente estará dado por

$$S(x) = \eta_t \beta' I_o \delta(x_o) \quad (2.24)$$

donde el término adimensional β' representa el coeficiente de absorción superficial, y x_o es la posición donde ocurre la absorción.

Para resolver la ecuación (2.13), se utiliza el término fuente dado por (2.24). En la configuración experimental utilizada, podrá ocurrir absorción localizada en la superficie de la membrana del micrófono, sin embargo se ha considerado que

$$b = g \cong 0.$$

Tomando la incidencia de radiación como delantera, la absorción superficial ocurre en $x_o=0$. Para la incidencia trasera, la absorción superficial ocurre en $x_o = -l$ conforme a la Fig. (2.1). Con esto, se obtienen las siguientes expresiones para la temperatura T_o [12]: para incidencia delantera,

$$T(0) = \frac{\eta_t \beta' I_o \cosh(\sigma_s l)}{\kappa_s \sigma_s \sinh(\sigma_s l)} \quad (2.25)$$

Para incidencia trasera

$$T(0) = \frac{\eta_t \beta' I_o}{\kappa_s \sigma_s \sinh(\sigma_s l)} \quad (2.26)$$

Es necesario observar que los cálculos efectuados, hasta ahora, asumen generación instantánea de calor.

Consideremos, por tanto, la ocurrencia de relajación térmica lenta en un sistema de dos niveles. La radiación absorbida por la muestra lleva electrones del nivel fundamental hasta el nivel excitado; una desexcitación no radiativa ocurrirá en un tiempo τ , llamado **tiempo de relajación no radiativa**. Se puede demostrar [5] que las expresiones para las fuentes de calor en este proceso de desexcitación lenta, son análogas a las obtenidas para la generación instantánea de calor, bastando multiplicar estas últimas por el factor $(1 + j\omega\tau)^{-1}$.

Por lo general, en todas las muestras hay una combinación muy importante que incluye todos los posibles mecanismos que contribuyen a la producción de la señal fotoacústica.

Pero, en especial, solo se tienen en cuenta aquellos mecanismos que supuestamente pueden generar mayores contribuciones. Veamos el caso de muestras de hojas vegetales (compuestas por diferentes centros de absorción), donde las componentes pueden ser de dos clases: *la fototérmica* y *la fotobárica*, las cuales se describen a continuación.

1. Componente térmica

Como se vió anteriormente, cuando la luz incidente es absorbida por la muestra, parte de esa luz es convertida en calor, que produce modulación de temperatura y, en consecuencia, produce expansiones y contracciones periódicas en la capa fronteriza de gas. En muestras sólidas, el calor modulado producido en la muestra precisa atravesarla y llegar hasta su superficie y crear ondas sonoras (que serán propagadas por el gas en contacto con la muestra). Como la amplitud de las **ondas térmicas** (que propagan el flujo de calor modulado) disminuye exponencialmente con la distancia, solo una parte de la radiación absorbida en la longitud de difusión térmica (μ_s), comprendida desde la superficie, será responsable por la componente térmica de la señal fotoacústica.

Para clasificar una muestra en cuanto al régimen térmico, se puede comparar su espesor l con la longitud de difusión térmica:

- a. Cuando $l > \mu_s$, **la muestra es térmicamente gruesa**.
- b. Cuando $l < \mu_s$, **la muestra es térmicamente fina**.

El efecto térmico es observado independientemente de la frecuencia de modulación, pero una frecuencia definida determinará si una muestra es térmicamente gruesa o térmicamente fina.

Por ejemplo, en el caso de las hojas verdes, se puede obtener un valor estimado de la longitud de difusión térmica (μ_s) para las medidas en las muestras vegetales, utilizando el hecho de que la difusividad térmica está muy próxima a la del agua.

Sustituyendo en la expresión $\mu_s = \left(\frac{\alpha}{\pi f} \right)^{1/2}$ la frecuencia de modulación utilizada

($f=17\text{Hz}$) y la difusividad térmica del agua ($\alpha_{H_2O} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{cm}^2 / \text{s}$), se encuentra que $\mu_s=50\mu\text{m}$.

Las frecuencias normalmente utilizadas en las mediciones de plantas (frecuencias superiores a 2Hz), una longitud de difusión térmica (decenas de μm) es menor que el grosor de las muestras (l es del orden de centenas de μm); en este caso tenemos muestras **térmicamente gruesas**. Una ventaja con la cual se puede analizar un

perfil de profundidad de las mismas se verá en el Capítulo 5. Esto puede hacerse variando la frecuencia de modulación f , ya que el coeficiente de difusión térmica es inversamente proporcional a la raíz de f y, por tanto, es posible controlar el alcance de las ondas térmicas a través de variaciones en la frecuencia de modulación.

2. Componente bórica

La contribución bórica [6] fue descubierta cuando, en el estudio de sistemas vegetales, las membranas fotosintéticas se colocaban con la cara hacia el gas en la cámara fotoacústica.

Se observó que la incidencia de una luz intensa continua provocaba una acentuada disminución en la amplitud de la señal fotoacústica (para luz modulada a baja frecuencia).

Paralelamente a esta disminución de amplitud, se observó un gran desplazamiento en la fase de la señal. Este efecto indicaba alguna otra componente (además de la fototérmica) relevante para la señal fotoacústica - una componente que era eliminada con una adición de luz continua fotosintéticamente saturante. Como esta contribución adicional repetía variaciones de presión en el interior de la cámara fotoacústica, se llamó a esa señal así generada **fotobórica** (o, simplemente, **bórica**).

Estas variaciones de presión en la cámara se originan por la evolución (o absorción) modulada de gases involucrados en el proceso fotosintético, o sea, producción de oxígeno o absorción de gas carbónico. Se puede asociar a cada uno de estos gases una longitud de difusión de concentración

$$\mu_{gas} = [D/\pi f]^{1/2},$$

donde el coeficiente de difusión (D) del gas está asociado a su peso molecular.

Como la difusión de los gases es lenta, una componente bórica sólo estará efectivamente modulada para luz incidente con una frecuencia de modulación inferior a 200Hz.

La ecuación de difusión para el O_2 está dada por

$$D_{O_2} \nabla^2 \psi - \frac{\partial \psi}{\partial t} = - \frac{d[O_2]}{dt} \quad (2.27)$$

donde D_{O_2} es el coeficiente de difusión de oxígeno, ψ representa la parte variable de concentración de O_2 ; $\frac{d[O_2]}{dt}$ es un término directo de la ecuación y es el término fuente.

En una dimensión, la ecuación (2.27) puede ser reescrita como

$$D_{O_2} \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi}{\partial t} = - \frac{d[O_2]}{dt} \quad (2.28)$$

Para regiones fuera del cloroplasto, el término fuente es nulo y la ecuación será

$$D_{O_2} \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0 \quad (2.29)$$

Tomando la dependencia temporal de la forma $e^{j\omega t}$, una solución de (2.29) es

$$\psi(x) = \psi(0)e^{-\xi x} \quad (2.30)$$

con $\xi = \left(\frac{1+j}{\mu_{O_2}} \right)$, donde μ_{O_2} (longitud de difusión del O_2) = $(2D_{O_2} / \omega)^{1/2}$.

Las condiciones de contorno utilizadas son:

$$\psi(x \rightarrow \infty) = 0$$

$$\psi(x = 0) = \psi(0)$$

Por tanto se observa que $\psi(x)$ decae exponencialmente a partir de $x=0$.

La longitud de difusión μ_{O_2} , depende del medio. Para frecuencias de modulación de 20Hz, en aire, $\mu_{O_2} \cong 500\mu\text{m}$. A 1kHz, $\mu_{O_2} \cong 80\mu\text{m}$ [10].

Como estas dimensiones son grandes comparadas con las de los intersticios de la hoja, podemos considerar que la variación en la concentración de O_2 es uniforme con el gas intercelular. De este modo, la variación de presión δP puede ser descrita por un solo proceso termodinámico: un aumento isovolumétrico de presión. Así, a partir de la Ley de los Gases, se relaciona la variación de presión en la cámara, que corresponde a la componente bórica de la señal, con la variación de concentración gaseosa:

$$V_i \delta P = RT \delta n \rightarrow \delta P = RT \frac{\delta n}{V_i} \rightarrow \delta P = RT \psi(0) \quad (2.31)$$

Aquí (0) significa la interface de la pared celular como el intersticio gaseoso y V_i es el volumen intersticial.

En el caso en que el CO_2 se difunda a través de la interface hoja/cámara fotoacústica, debido a que la longitud de esta cámara es mucho mayor que μ_{O_2} , se deben considerar dos procesos termodinámicos:

a. expansión isobárica de una capa fronteriza de longitud $2\pi\mu_{O_2}$, seguida de

b. una compresión adiabática de la columna de gas restante.

Para el primer proceso podemos escribir:

$$P_o A \delta l = \langle \delta n \rangle RT_o = \frac{\langle \delta n \rangle}{V_o} l_g A RT_o = \langle \psi \rangle l_g A RT_o \quad (2.32)$$

donde

V_o , volumen de la cámara

A , su sección transversal

l_g , longitud de la cámara de gas

δl , variación del espesor de la capa fronteriza, y

$$\langle \psi \rangle = \frac{1}{2\pi\mu_{O_2}} \int_0^{\infty} \psi(0) e^{-\xi x} dx = \frac{\psi(0)}{2\pi\mu_{O_2} \xi} = \frac{\psi(0)}{2\pi(1+j)} = \frac{\psi(0) e^{-j\pi/4}}{2\pi\sqrt{2}} \quad (2.33)$$

Sustituyendo esta expresión en (2.32) se obtiene

$$\delta l = \frac{\psi(0) e^{-j\pi/4} l_g RT_o}{2\pi\sqrt{2} P_o} \quad (2.34)$$

Para la compresión adiabática

$$PV^\gamma = \text{constante} \rightarrow \delta PV^\gamma + \gamma PV^{\gamma-1} \delta V = 0 \rightarrow \frac{\delta P}{P} + \gamma \frac{\delta V}{V} = 0 \quad (2.35)$$

$$\delta P = \gamma \frac{P_o}{V} \delta V = \frac{\gamma P_o}{A l_g} A \delta l$$

$$\delta P = \frac{\gamma P_o \delta l}{l_g} = \frac{\gamma P_o}{l_g} \frac{\psi(0) e^{-j\pi/4}}{2\pi\sqrt{2} P_o} l_g RT_o \quad (2.36)$$

$$\delta P = \gamma RT_o \frac{\psi(0) e^{-j\pi/4}}{2\pi\sqrt{2}} = \gamma RT_o \langle \psi \rangle$$

Como el coeficiente de difusión del O_2 es mucho mayor que el CO_2 (debido, por ejemplo, a la diferencia de peso de las moléculas), las medidas realizadas a frecuencias del orden de decenas de Hz, la evolución de oxígeno puede acompañar la modulación de la luz, en cuanto la absorción del gas carbónico sea esencialmente continua. Por tanto, una señal fotobárica representa principalmente la evolución de oxígeno. Mientras tanto, como el coeficiente de difusión del O_2 en el agua es del orden de $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [15], la longitud de difusión del μO_2 , correspondiente será menor que $1 \mu\text{m}$ para $f > 200\text{Hz}$.

Muchos factores son coherentes con la interpretación dada para una señal bárica:

1. Un cambio del ángulo de fase, cuando se aplica luz continua, indica la existencia de por lo menos dos contribuciones distintas (con diferentes ángulos de fase);
2. La observación de transientes en la contribución no-térmica, durante un período de inducción fotosintética, es coherente con un comportamiento de evolución fotosintética de oxígeno;
3. La necesidad de tener una fase gaseosa bien próxima a las membranas fotosintéticas; infiltración de agua en los espacios interfoliares, elimina la contribución no-térmica (pues dificulta la evolución de oxígeno).
4. El comportamiento de las proporciones o razones entre las amplitudes térmica y no-térmica, que dependen de la frecuencia de modulación;
5. La correspondencia con varios fenómenos relacionados con la evolución de oxígeno.

Esquemáticamente la aparición de la señal bárica la podemos ilustrar de la siguiente manera. Ver Figura (2.2).

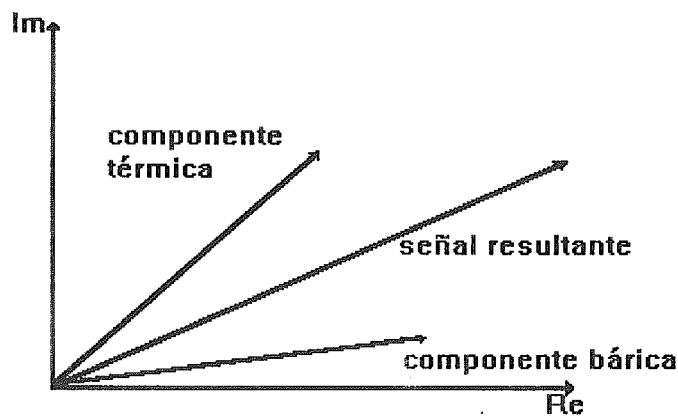


Fig. (2.2). Las componentes térmica ($S_{\text{térmica}}$) y bárica ($S_{\text{bárica}}$) de la señal en el plano complejo; $S_{\text{resultante}}$, es la señal resultante.

Matemáticamente, la luz modulada está dada por

$$I = I_o \text{ sen}(2\pi ft) \quad (2.37)$$

donde I_o es la intensidad, f la frecuencia y t el tiempo.

Un *amplificador sincronizado* utiliza como referencia, en relación a la luz modulada, una señal dada por

$$R = R_o \text{ sen}(2\pi ft - \varepsilon) \quad (2.38)$$

donde ε es un ángulo de fase ajustado arbitrariamente.

De modo análogo, una señal del micrófono está representada por

$$S = S_o \text{ sen}(2\pi ft - \delta) \quad (2.39)$$

Un amplificador sincronizado mide la amplitud S_o y una desviación de fase $[\delta - \varepsilon]$ entre una señal del micrófono y la referencia. Así, una señal fotoacústica puede ser descompuesta en coordenadas de plano complejo. En verdad, al separar una contribución bórica de una térmica de las medidas efectuadas, se verifica que hay una diferencia de fase entre las dos componentes de la señal fotoacústica. Por eso, se debe tener presente que, cuando una señal es producto de diferentes contribuciones, éstas deben ser sumadas como números complejos.

2.5 Celda Fotoacústica Abierta (OPC).

La celda fotoacústica abierta[7], substituye la celda cerrada convencional, descrita como modelo de Rosencwaig-Gersho, con grandes ventajas. El detector de las señales fotoacústicas es un micrófono de electreto comercial y de fácil adquisición. Ver Figura (2.3).

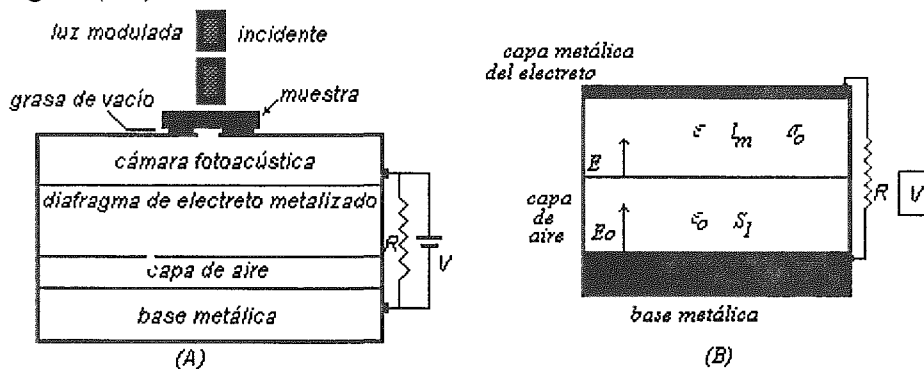


Fig. (2.3) . (A) Sección transversal de la celda fotoacústica abierta (OPC).
(B) Sección transversal del micrófono de electreto.

Este micrófono consiste en un diafragma de electreto metalizado (de espesor del orden de $10\mu m$, con un recubrimiento metálico de $50-100nm$) y una placa de metal separados por una capa de aire de $45\mu m$.

La entrada del sonido es un orificio circular con un diámetro de 3mm y la capa de aire adyacente a la cara metalizada del diafragma tiene 7mm de diámetro y 1 mm de espesor. Una resistencia conecta la capa metálica de la membrana con la placa metálica del fondo. Las oscilaciones de presión en la cámara de aire provocan deflexiones de la membrana que generan un voltaje a través de la resistencia. Este voltaje pasa por un preamplificador interno al micrófono.

Consideremos la sección transversal esquemática de la Figura (2.3.B) para el micrófono de electreto.

El electreto tiene una densidad de carga $\sigma_o \text{ cm}^{-2}$, constante dieléctrica ϵ , espesor l_m y está separada por una placa metálica posterior por una capa de aire de espesor s_1 . Si una onda sónica golpea sobre la membrana de electreto, el espacio s_1 cambia periódicamente, ocasiona cambios en los campos eléctricos e induce cargas en las capas dieléctricas generando un voltaje V a través de la resistencia R . En las interfaces aire-electreto y aire-placa trasera, tenemos del teorema de Gauss:

$$(D_2 - D_1) \cdot n = \sigma ;$$

$$\epsilon E - \epsilon_o E_o = \sigma_o \quad (2.40)$$

$$\epsilon_o E_o = \sigma_i \quad (2.41)$$

donde σ_i es la densidad de carga superficial inducida relacionada con V por

$$V = RA \frac{d\sigma_i}{dt} = RA \epsilon_o \frac{dE_o}{dt} \quad (2.42)$$

A, es el área de la placa trasera. De la ley de Ohm

$$E_o = - \frac{\epsilon V + l_m \sigma_o}{l_m \epsilon_o + s_1 \epsilon} \quad (2.43)$$

Diferenciando la Ec. (2.43) con respecto al tiempo y utilizando la Ec. (2.42) para eliminar dE_o/dt resulta

$$RC \frac{dV}{dt} + \left(1 - \frac{RC \epsilon}{l_m \epsilon_o + s_1 \epsilon} \frac{ds_1}{dt}\right) V = RC \frac{l_m \sigma_o}{l_m \epsilon_o + s_1 \epsilon} \frac{ds_1}{dt} \quad (2.44)$$

donde $C = \frac{A \epsilon \epsilon_o}{l_m \epsilon_o + s_1 \epsilon}$ es la capacitancia del micrófono.

Debido a las deflexiones del diafragma causadas por la onda sonora se puede escribir s_1 como

$$s_1 = l_b + \eta e^{j\omega t} \quad (2.45)$$

donde $\exp(j\omega t)$ es la deflexión del diafragma causada por la onda de presión $\delta P \exp(j\omega t)$. Resolviendo la Ec. (2.44) con s_1 dada por la Ec. (2.45) se encuentra que, para $\eta \ll l_b$

$$V = \frac{l_m \sigma_o}{l_b \varepsilon + l_m \varepsilon_o} \frac{j\omega RC}{1 + j\omega RC} \exp(j\omega t) \quad (2.46)$$

La Ec. (2.46) es el voltaje de salida del micrófono cuando el diafragma está sujeto a una presión sonora armónica. Puede identificarse inmediatamente de la Ec. (2.46) que el circuito eléctrico equivalente para el micrófono de electreto es el de un circuito RC en paralelo con una fuente de corriente proporcional a la razón de cambio de la deflexión del micrófono.

Para encontrar las fluctuaciones de presión δP en la OPC se asume el modelo de Rosencwaig & Gersho para la producción de la señal fotoacústica. De acuerdo con este modelo, las fluctuaciones de presión en el efecto fotoacústico se debe solamente al flujo de calor (resultante de la absorción de luz) dentro de la cámara fotoacústica. Asumiendo que el aire, en la cámara fotoacústica responde adiabáticamente, la presión acústica en la configuración OPC está dada por

$$\delta P = (\gamma P_o / T_o) \langle T_g \rangle \quad (2.47)$$

donde T_o es la temperatura del ambiente y $\langle T_g \rangle$ es la fluctuación de temperatura del aire espacialmente promediada en la región $x = -l_g$ hasta $x = 0$. Ver figura 2.4.

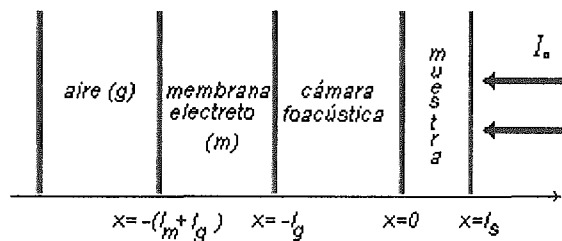


Figura 2.4. Geometría esquemática de la celda fotoacústica abierta.

Como se mostrará en el desarrollo de esta Tesis las posibilidades de la utilización de las espectroscopias con la celda OPC son muy amplias y demuestran la potencialidad para aplicar su técnica en otro tipo de investigaciones relacionadas con la interacción o inducción de procesos gaseosos.

En particular, siendo una detección de celda abierta, el método OPC es peculiarmente adaptable a estudios *in vivo* en diversas aplicaciones biológicas, incluyendo además los polímeros sintéticos realizando en ellos una caracterización térmica completa.

La espectroscopia fotoacústica (EFA) se determina directamente por el calor generado por el material que va a ser investigado debido a los procesos de desexcitación no radiativos que ocurren dentro del material [1]. En un arreglo experimental convencional la muestra se encierra en una celda hermética y se expone a un haz de luz modulado. La fuente es una lámpara de Argón cuya haz de luz es cortado y su flujo es modulado en el intervalo 15-300Hz.

Tanto de consideraciones teóricas como experimentales la fuente primaria de la señal acústica, en la celda fotoacústica, resulta del flujo de calor periódico emanado por la muestra hacia el gas circundante, que generalmente es aire, a medida que aquella está siendo calentada cíclicamente por la luz modulada. La figura 2.5 representa, esquemáticamente, una celda convencional conocida como Celda Fotoacústica Cerrada, CFC.

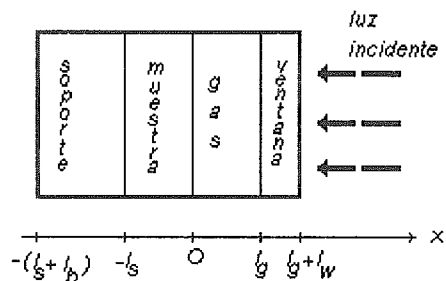


Figura 2.5. Diagrama esquemático de una celda fotoacústica típica donde l_s , l_b , l_g y l_w son los espesores del soporte, de la muestra, del gas y de la ventana transparente, respectivamente.

La EFA es una técnica de caracterización de materiales muy versátil y de gran potencialidad. Además de suministrar un espectro directo de absorción óptico, la técnica EFA se utiliza para realizar análisis de perfil de profundidad, caracterización de propiedades térmicas e investigación en procesos de relajación no radiativos de gran diversidad de materiales sólidos, geles y líquidos.

El calentamiento periódico de la muestra depende de la interrelación de tres factores importantes que son el coeficiente de absorción óptico, correspondiente a la longitud de onda de la radiación incidente (entre 300nm y 800nm), de la eficiencia con la cual hay conversión de luz en calor y de la difusión de ese calor a lo largo de la muestra [2].

Atendiendo a estos factores puede realizarse espectroscopia utilizando la CFC de la Fig. (2.5) y medición de las propiedades termofísicas ya mencionadas, usando la configuración de Celda Fotoacústica Cerrada, OPC. Ver Figura 2.6.

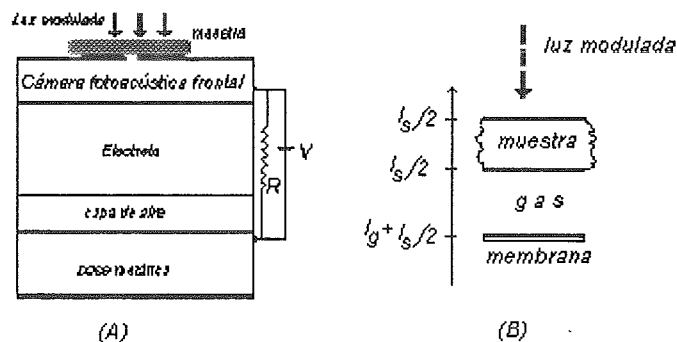


Figura 2.6.(A). Sección transversal de la celda fotoacústica abierta (OPC), que utiliza la cámara frontal de aire de un micrófono de electreto como el medio transductor. (B). Geometría esquemática de la OPC.

En los cálculos que se desarrollan en este trabajo se usarán los siguientes parámetros físicos:

κ_i	conductividad térmica del material i (cal/cm s °C)
ρ_i	densidad del material i (g/cm ³)
c_i	calor específico del material y (cal/g °C)
$a_i = (\omega/2\alpha_i)^{1/2}$	coeficiente de difusión térmica del material i (cm ⁻¹)
$\alpha_i = \kappa_i / \rho_i c_i$	coeficiente de difusión térmica del material i (cm ⁻¹)
$\mu_i = 1/a_i$	longitud de difusión térmica del material i (cm)
$\sigma_i = (1+j)a_i$	longitud de difusión térmica compleja del material i (cm)
ω	frecuencia de modulación de la luz incidente (rad/s)
β_i	coeficiente de absorción óptica del material i (cm ⁻¹)
γ_i	relación de calores específicos (C_p/C_v)
η	eficiencia con la cual la luz absorbida, es convertida en calor
I_0	potencia de luz monocromática incidente (W)
$\mu_\beta = 1/\beta$	longitud de absorción óptica del material (cm)
λ	longitud de onda de la luz monocromática incidente (nm)

Para la configuración de la OPC, esquemáticamente mostrada en la Figura 2.6, las fluctuaciones de presión en la cámara de aire, dadas por [2,5] son

$$\delta P = \frac{\gamma P_o I_o (\alpha_g \alpha_s)^{1/2}}{2\pi l_g T_o \kappa_s f \sinh(l_s \sigma_s)} e^{j(\omega t - \pi/2)} \quad (2.48)$$

P_o , presión atmosférica normal; T_o , temperatura del ambiente.

En el cálculo de las variaciones de presión en la cámara fotoacústica y, por consiguiente, en la magnitud del sonido detectado, se realiza el promedio espacial de la temperatura $\phi(t)$, en la capa superficial. La temperatura resultante es una función del tiempo y está relacionada con el desplazamiento de este "pistón térmico" mediante la relación:

$$\delta x(t) = 2\pi\mu_g \langle \phi(t) \rangle / T_o \quad (2.48a)$$

μ_g , es la distancia en la cual la variación de temperatura periódica en el gas se amortigua totalmente, y $2\pi\mu_g$ es la pequeña distancia o espesor de la capa de gas que es capaz de responder térmicamente a la temperatura periódica, en la superficie de la muestra.

Se supone que el resto de gas responde, a la acción del pistón, adiabáticamente de manera que el incremento de presión en la celda queda

$$\delta P(t) = \gamma P_o \delta x(t) / l_g \quad (2.48b)$$

ó

$$\delta P(t) = Q e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad (2.48c)$$

donde el valor de Q está dado por

$$Q = \frac{\beta I_o \gamma P_o}{2\sqrt{2}\kappa_s l_g \alpha_g T_o (\beta^2 - \sigma^2)} \left\{ \frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l} + 2(b-r)e^{\beta l}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}} \right\} \quad (2.48d)$$

$$\text{con } b = \frac{\kappa_b a_b}{\kappa_s a_s} \quad g = \frac{\kappa_g a_g}{\kappa_s a_s} \quad r = (1-j) \frac{\beta}{2\alpha_s}$$

La expresión para $\delta P(t)$ en la Ec. (2.48c) es difícil de interpretar debido a la complicada forma de Q en la Ec. (2.48d). Para simplificar los cálculos se han determinado 4 casos típicos que se encuentran, cuando se realizan experimentos en fotoacústica.

Estas restricciones se refieren a la Opacidad Óptica, determinada por la relación de la longitud de absorción óptica μ_β con el grosor l del sólido. Estos casos son:

1. Sólido ópticamente transparente ($\mu_\beta > l$)
 - a. sólido térmicamente fino ($\mu_s \gg l, \mu_s > \mu_\beta$)
 - b. sólido térmicamente grueso ($\mu_s < l, \mu_s \ll \mu_\beta$)
2. Sólido ópticamente opaco ($\mu_\beta \ll l$)
 - a. sólido térmicamente fino ($\mu_s \gg l, \mu_s > \mu_\beta$)
 - b. sólido térmicamente grueso ($\mu_s < l, \mu_s < \mu_\beta$)

Así, de acuerdo con cada categoría y caso especial, para llegar a la Ec. (2.48) se ha supuesto que la muestra es ópticamente opaca y que el flujo de calor hacia el aire circundante se ignora. La condición implícita de opacidad óptica, lo cual significa que toda la radiación incidente es totalmente absorbida en la superficie $Z=-l_s/2$, Figura 2.6B, se logra, en polímeros, colocando una laminilla de aluminio de $17\mu\text{m}$ de espesor y 8mm de diámetro, pegada con pasta térmica (siliconekTM) en el lado de la muestra que da hacia la luz. La lámina de aluminio es cubierta con una delgada capa de pintura negra para permitir una buena absorción y emisión de calor.

El tiempo de difusión térmica ($\pi l^2/\alpha$) en el aluminio, es del orden de $13.6\mu\text{s}$ y su difusividad térmica es $0.92\text{ cm}^2/\text{s}$ [15], de forma que el calor generado en este aluminio absorbente puede considerarse que se transmite casi instantáneamente a las muestras de polímero.

Para una muestra térmicamente delgada (o sea, $l_s a_s \ll 1$) la Ec. (5.1) se reduce a

$$\delta P = \frac{\gamma P_o I_o (\alpha_g)^{1/2} \alpha_s}{(2\pi)^{3/2} l_g T_o l_s \kappa_s} \frac{e^{j(\omega t - \frac{3\pi}{4})}}{f^{3/2}} \quad (2.49)$$

Es decir, la amplitud de la señal decrece como $f^{-1.5}$ a medida que se incrementa la frecuencia de modulación, ω .

De otra parte, a altas frecuencias de modulación, de manera que el material se comporta como térmicamente grueso (o sea $l_s a_s \gg 1$), se obtiene

$$\delta P \cong \frac{\gamma P_o I_o (\alpha_g \alpha_s)^{1/2}}{\pi T_o l_g \kappa_s} \frac{\exp[-l_s (\pi f / \alpha_s)]^{1/2}}{f} e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2} - l_s a_s)} \quad (2.50)$$

La Ec. (2.50) significa que, para una muestra térmicamente gruesa, la amplitud de la señal fotoacústica decrece exponencialmente con la frecuencia de modulación como $\frac{1}{f} e^{-a\sqrt{f}}$, donde $a = \left(\frac{\pi l_s^2}{\alpha_s}\right)^{1/2}$.

La difusividad térmica α_s puede obtenerse de los datos de la señal, ajustados en el rango de frecuencia de alta modulación del coeficiente a , en la expresión

$$S = \left(\frac{A}{f}\right) e^{-a\sqrt{f}} \quad (2.51)$$

S, es la señal fotoacústica registrada y A es un parámetro de ajuste y, de los resultados experimentales, calculamos el valor térmico de α .

2.6. Determinación de la capacidad Calorífica por unidad de volumen, ρc .

En esta técnica, básicamente se realiza un balance de energía, entre la energía absorbida y la energía radiada por la muestra. Para esto se utiliza la aproximación de radiación de cuerpo negro para lo cual la muestra se pinta de negro, con una fina capa de pintura.

La siguiente ecuación describe este proceso:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = P_o - L \quad (2.52)$$

donde P_o , potencia incidente; $L = A\varepsilon\sigma(T^4 - T_o^4)$, potencia perdida por radiación. A, es el área de la muestra; $\varepsilon = 1$, emisividad y $\sigma = 5.67 \times 10^{-12} \text{ W/cm}^2 \text{ K}^4$ (constante de Stefan-Boltzman).

Una secuencia en el cálculo nos muestra que, a partir de la variación de temperatura

$$T(t) = T_o + \Delta T(t) \text{ entonces } T^4 = (T_o + \Delta T(t))^4 \approx T_o^4 + 4T_o^3 \Delta T \text{ y } L = 4A\varepsilon\sigma T_o^3 \Delta T.$$

Ahora, la energía Q(t) necesaria para aumentar un ΔT es: $Q(t) = \rho c V \Delta T(t)$, con $V = Al/2$, para una sola cara de la muestra, y

$$\frac{\partial \Delta T}{\partial t} + \frac{4A\varepsilon\sigma T_o^3}{V\rho c} \Delta T = \frac{P_o}{V\rho c} \quad (2.52a)$$

Una solución a la Ec. (2.52a) es

$$\Delta T(t) = \frac{2P_o\tau\alpha}{\kappa l} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (2.53)$$

que es la ecuación para el proceso de subida de temperatura, siendo $\tau = \frac{l\rho c}{8A\varepsilon\sigma T_o^3}$

el tiempo característico de termalización. Cuando la muestra alcanza su valor de saturación en la temperatura, tenemos $L = P_o$. Al interrumpir la iluminación sólo habrá pérdidas de energía por radiación, esto es

$$\partial Q/\partial t = -L = -4\varepsilon A\sigma T_o^3 \Delta T_d,$$

con T_d la temperatura de descenso.

La cantidad de energía que se disipa es $Q = \rho c V \Delta T_d$, y

$$\frac{\partial \Delta T_d}{\partial t} = -\frac{4\varepsilon A\sigma T_o^3 \Delta T_d}{\rho c V} \quad (2.54)$$

cuya solución para el cambio de temperatura es:

$$\Delta T_d(t) = \Delta T_m e^{-t/\tau} \quad (2.54a)$$

ΔT_m , es la variación máxima en la subida de la temperatura.

Aplicando la condición de frontera $\Delta T_d(0) = \lim_{t \rightarrow \infty} \Delta T(t)$ entonces

$$B = \frac{P_o}{4A\varepsilon\sigma T_o^3} \quad \text{y} \quad \Delta T_d(t) = \frac{2P_o\tau\alpha}{\kappa l} e^{-t/\tau} \quad (2.54b)$$

Durante este proceso, podemos ajustar los datos de caída de la temperatura con la Ec. (2.54b) y de ahí, obtener el valor buscado de ρc .

2.7 Transiciones de Fase.

Con el fin de utilizar el efecto fotoacústico para determinar transiciones de fase de primer orden se ha diseñado y construido una celda fotoacústica de temperatura variable, la cual está descrita en el Capítulo 4, describiendo enseguida la termodinámica del fenómeno.

Si una transición de fase ocurre dentro del sistema, cierta cantidad de calor es absorbida o liberada sin que haya un cambio de temperatura. A presión constante el calor absorbido solamente transforma una porción de la sustancia de sólida a líquida. El calor necesario para la transformación es el calor de fusión. Este generalmente se refiere a un mole. El aumento de calor producido en la muestra por la luz incidente modulada no se tiene en cuenta por dos razones:

- La incidencia de luz modulada provoca la absorción de radiación y el consiguiente calentamiento de la muestra necesario para producir el efecto fotoacústico y
- el tiempo del proceso de desexcitación no radiativa es un proceso que requiere un lapso de aproximadamente 10^{-9} segundos. En consecuencia, se puede considerar que toda la radiación recibida que se convierte en calor en la muestra no contribuye en nada a un aumento sostenido de temperatura, que pueda ser importante en el proceso de cambio de fase.

Una representación gráfica de los valores de las variables termodinámicas, cuando se establece el equilibrio entre las fases de un sistema, se conoce como Diagrama de Fases. Ver Figura (4.10).

El cambio del estado de equilibrio de un mínimo local a otro constituye una transición de fase de primer orden, inducida bien sea por un cambio en la temperatura o por el cambio de cualquier otro parámetro termodinámico [5].

Los dos estados entre los cuales sucede una transición de fase de primer orden son distintos, ocurriendo en regiones separadas del Espacio de Configuración Termodinámica, ECT.

El ECT de un sistema sencillo, por ejemplo, para una sustancia pura, es un espacio abstracto abarcado por ejes coordenados que corresponden a la entropía S y a los parámetros extensivos U, V, N_1, \dots, N_r del sistema.

La ecuación o relación fundamental del sistema $S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$ define una superficie en el ECT.

La superficie de la figura se ajusta a los requerimientos de que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}, \dots, x_j, \dots, \left(\frac{1}{T} \right) \right)$$

sea positiva y que U sea una función univaluada de S, \dots, x_j, \dots

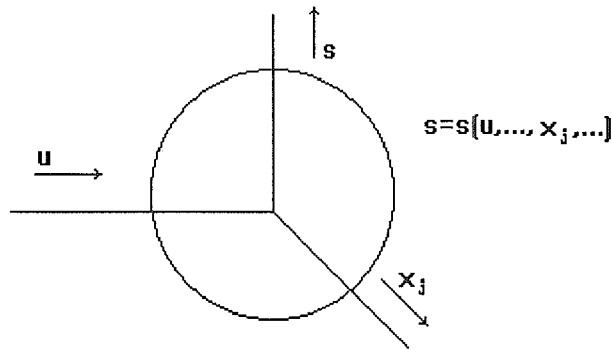


Figura 4.10. Diagrama de Fases.

Por definición, cada punto en el espacio de configuración representa un estado de equilibrio. La representación de un estado que no esté en equilibrio requeriría de un espacio dimensional inmensamente grande.

Los estados entre los cuales ocurre una transición de fase de segundo orden están contiguos en el ECT.

Cada transición, entonces, está asociada con una región lineal en la relación fundamental termodinámica y cada una de ellas puede verse como el resultado de una falla del criterio de estabilidad (convexidad o concavidad) en la relación fundamental subyacente.

También, el calor específico c del cuerpo sólido está relacionado con la energía de los átomos, que realizan oscilaciones térmicas alrededor de las posiciones de equilibrio. Al aumentar la temperatura, este calor específico tiende hacia determinado límite, correspondiente al estado en que las oscilaciones de los átomos pueden analizarse con ayuda de la mecánica clásica [4].

En total, la energía media correspondiente a un átomo del cuerpo sólido debería ser igual a $3\kappa T$. Sin embargo, este límite nunca se alcanza en compuestos más o menos complejos, ya que antes de alcanzarlo se funde o se descompone la substancia. Para muchos elementos, el valor límite del calor específico se alcanza a las temperaturas corrientes, así que el c de un átomo-gramo de un elemento sólido es ($c = 3R = 25(\text{J/grad.mol}) = 6(\text{cal/grad.mol})$) conocida como ley de Dulong y Petit.

Generalmente, el calor específico es el correspondiente a presión constante pero, en general, la diferencia entre C_P y el C_V de los cuerpos sólidos es muy pequeño (ya que el coeficiente de dilatación térmica, $\alpha\chi$ de los cuerpos sólidos es pequeño). La diferencia $C_P - C_V$ está relacionada con el coeficiente α y la compresibilidad χ de cualquier cuerpo por

$$C_P - C_V = \frac{T\alpha^2}{\rho\chi} \quad ; \rho, \text{ densidad}$$

Al bajar la temperatura, disminuye el calor específico del cuerpo sólido y tiende a cero en el cero absoluto [Teorema del calor de Nernst].

Ahora, la característica cuantitativa del estado termodinámico del cuerpo que define la tendencia a pasar a otros estados, es el número de las maneras microscópicas con que se puede lograr este estado. Este número se denomina "peso estadístico o probabilidad del estado", Γ . El cuerpo abandonado a sí mismo, tiende a pasar a un estado de mayor peso estadístico y se encuentra definida en la expresión de la entropía $S = \kappa \ln \Gamma$.

La variación de entropía está también relacionada con la cantidad de calor adquirido por el cuerpo en un proceso por

$$dS = dQ/T$$

Esta relación indica que al comunicarle calor a un cuerpo, acarrea una intensificación del movimiento térmico de los átomos, es decir, aumenta el peso estadístico o probabilidad Γ . Es claro también que la influencia de la cantidad dada de calor en la variación de estado termodinámico del cuerpo se caracteriza por la magnitud relativa de esta cantidad con respecto a la energía interna total del cuerpo y por eso disminuye con el aumento de la temperatura.

Una descripción gráfica que representa cómo el sistema se perturba a medida que se aumenta la temperatura se indica en la Figura (4.11). La probabilidad de hallar un estado estable y de baja energía es mucho mayor a bajas temperaturas.

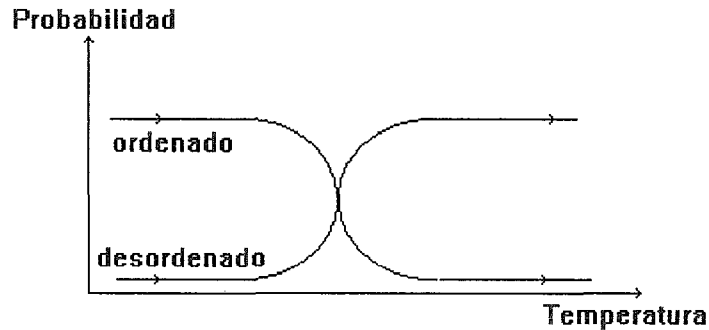


Figura 4.11. Descripción pictórica de la probabilidad de hallar el desorden de un sistema a medida que se aumenta la temperatura.

Por tanto, una transición de fase es un proceso termodinámico irregular, desarrollada a saltos. Los estados de constitución de la materia, entre los cuales se producen estos cambios, se denominan **Fases**. En este sentido las distintas fases son los estados de agregación de la materia: sólido, líquido y gaseoso.

El paso de una fase a otra se produce siempre a una temperatura completamente determinada (a la presión dada) y la temperatura de transición de fase es aquella a que tiene lugar el equilibrio termodinámico entre dos fases.

En esta situación dos fases pueden existir indefinidamente, pero no pueden hacerlo si la temperatura se hace mayor o menor.

Al hablar de estado sólido como de una fase especial de la materia se tiene en cuenta solamente el estado sólido cristalino; (anisotrópico) que puede ser un monocristal o un policristal (como todos los metales), con distintas preferencias de orientación cristalográfica (textura).

Debe distinguirse, por ejemplo, de los cuerpos no-cristalinos (isotrópico) como el vidrio, las resinas, etc., que son sólidos amorfos. El sólido amorfo, al calentarlo se transforma en líquido ablandándose gradualmente, sin ningún salto, por eso, el sólido amorfo no es una fase especial de la materia (el vidrio sólido y el líquido están en la misma fase).

El paso de una substancia de una fase a otra siempre está relacionado con un desprendimiento o absorción de cierta cantidad de calor, denominada calor-latente. Si pasa de líquido a gas, se dice calor latente de vaporización y de sólido a líquido, calor latente de fusión.

Como la transición de fases se efectúa a **P** constante, el calor q_{12} al pasar de la fase 1 a la fase 2 será igual a la diferencia de las entalpías W_1 y W_2 de la substancia en estas fases: $q_{12} = W_2 - W_1$.

La Entalpía se define como el calor total o el contenido térmico o calorífico de un cuerpo, que es la capacidad calorífica a volumen constante (isobárico).

Cuando $q_{12} = -q_{21}$, hay absorción de calor lo que ocurre en la fusión y en la evaporación, es decir, en la transición de fase sólido líquido siempre hay absorción de calor.

2.7 Referencias.

- [1] A. Rosenzweig, and A. Gersho, *Theory of the photoacoustic effect with solids*, J. Appl. Phys. **47**, 1, 1976
- [2] F. A. McDonald, and G. C. Wetzel, *J. Appl. Phys.* **49**, 2313 (1978)
- [3] G. Bultz, *Bioch. and Biophys. Acta* **679**, 452 (1982).
- [4] J. I. Steinfeld, *Molecules and Radiation*, Harper & Row (1974).
- [5] C. L. Cesar, H. Vargas, J. Pelzl, L. C. M. Miranda, *Phase resolved photoacoustic microscopy: application to ferromagnetic layered samples*, J. Appl. Phys., **55**, (10) (1984).
- [6] D. C. Fork, and K. Herbert, *Photoacoustic and Photobiol.*, **57**, 207 (1993).
- [7] M. V. Marquezini, N. Cella, A. M. Manzanares, H. Vargas, and L. C. M. Miranda, *Open photoacoustic cell spectroscopy*, Meas. Sci. Technol., **2**, (1991) 396-401.
- [8] D. C. Fork and S.K. Herbert, *The application of photoacoustic techniques to studies of photosynthesis*. Photochem. Photobiol., **57** (1993) 207-220
- [9] G. Bultz, B. A. Horowitz, S. Malkin, and D. Cahen, *Photoacoustic measurements of photosynthesis activity in whole leaves. Photochemistry and gas exchange*. Biochim. Biophys. Acta, **679** (1972) 452-465.
- [10] C. Bushman, *Photoacoustic measurements: application in plant science*. Phil Trans R. Soc. Lond., B **33** (1989) 493-526.
- [11] S. Malkin and O. Canaani, *The use and characteristics of the photoacoustic method in the study of photosynthesis*, Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol. **45** (1994) 493-526
- [12] H. Vargas and L. C.M. Miranda, *Photoacoustic and related photothermal techniques*, Phys. Rep., **161** (1988) 43-101.
- [13] *Photoacoustic monitoring of crosslinking reactions in low density polyethylene*, J. Polym. Sci.: Part C: Polym letters, **27**, 313-320 (1989).
- [14] A. Torres-Filho, L. F. Perondi, and L. C. M. Miranda, *Photoacoustic monitoring of adhesive curing*, J. Appl. Polym. Sci., **35** 103-114 (1988).
- [15] I. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho, and M. C. Nicolasu, *Thermal Diffusivity*, (IFI/Plenum, New York, 1973).
- [16] H. Wilski, *Polymer Handbook*, Wiley-Interscience, New York, 1973.
- [17] G. Rousset, F. Lepoutre, L. Bertrand, *J. Appl. Phys.*, **54**, 2383 (1983).

CAPITULO 3

El presente capítulo enfatiza en forma muy general la importancia de la ciencia de materiales poliméricos que, debido a sus orígenes, tiende a ser la ciencia más interdisciplinaria, combinando la química, ciencia de materiales, física y otros campos. De la misma forma no es difícil exagerar la importancia de la fotosíntesis en el mantenimiento de la vida en la Tierra. Si no hay fotosíntesis no serían posibles sino formas de vida químico-sintéticas, como ciertos compuestos inorgánicos que no dependen de la conversión de energía de la luz. Estos dos materiales: polímeros sintéticos y biopolímeros prácticamente son el fundamento, mantenimiento y progreso de la vida actual.

3.1 Identificación de polímeros.

Definición de un polímero.

Un polímero es una macromolécula formada por la unión covalente de unidades estructurales básicas. Las unidades que se repiten se llaman **monómeros** y pueden ser de uno o varios tipos. Todo monómero debe tener dos o más sitios de enlace, los cuales representan su **funcionalidad**; dependiendo de ésta, los monómeros que constituyen al polímero serán lineales o ramificados. Cuando la molécula polimérica tiene la estructura de una red y abarca un tamaño macroscópico considerable del material se dice que constituye un **gel**. Los polímeros pueden formar mezclas, estar en solución o concentrados al 100%. Aunque la mayoría de los polímeros son **orgánicos** con un esqueleto basado fundamentalmente en **átomos de carbono**, los hay también **inorgánicos** basados en **átomos de silicio**. El peso molecular de una cadena polimérica puede ser muy variable, alcanzando valores del orden de 10^7 para polímeros sintéticos (poliestireno) y de 10^9 para biopolímeros (DNA de la *Escherichia coli*).

La relevancia en el estudio de los polímeros comprende, entre lo más principal, lo siguiente:

- a) Los polímeros son un componente básico de la materia viva. Si a una célula típica le quitamos el agua, aproximadamente el 90% de lo que queda son biomacromoléculas;
 - b) Los polímeros sintéticos son de los materiales modernos de mayor impacto en la sociedad industrial de nuestro siglo.
- Ejemplos de **polímeros naturales** son las proteínas, los polinucleótidos (DNA, RNA), polisacáridos (almidón), celulosa (*el 50% del carbón orgánico de la biósfera se encuentra en la celulosa. La madera está constituida aproximadamente en un 50% por celulosa y el algodón casi en un 100%*),

lípidos (jabones, ceras, componentes de membranas celulares, caucho, aceites naturales y resinas).

- Como **polímeros sintéticos** tenemos a:

1) los plásticos, que son materiales que al ser deformados por la aplicación de una fuerza, mantienen su nueva forma aún en ausencia de ella. Los plásticos pueden ser rígidos o flexibles, dependiendo de su resistencia a ser deformados. En algunas ocasiones forman filamentos dando lugar a las fibras sintéticas como el nilón (poliamida), orlón (poliacrilonitrilo) y dacrón (poliester). Al ser calentados, los plásticos se ablandan; cuando este proceso es reversible, se trata de termoplástico como el poliestireno, polipropileno y polivinilo; cuando no es reversible lo que sucede es que arriba de una temperatura crítica se forman enlaces cruzados entre las cadenas poliméricas, con lo cual el material se endurece en forma permanente (tal es el caso de resinas como el epoxy -que son poliéteres de glicoles y dialdehídos- y las resinas fenólicas).

2) Los elastómeros, que son materiales elásticos con propiedades similares a las del caucho, por ejemplo: el poliestireno-butadieno (SBR), los silicones y los poliuretanos.

Desde el punto de vista tecnológico-industrial, la ciencia de materiales que se ocupa del estudio de los polímeros sintéticos es de una importancia crucial, pues permite la fabricación de materiales con propiedades físicas y químicas (dureza, rigidez, elasticidad, durabilidad, propiedades ópticas, estabilidad térmica, química, etc.) específicas para un uso determinado.

Ejemplos de objetos compuestos por polímeros sintéticos son los textiles sintéticos, instrumentos quirúrgicos, pinturas, adhesivos, cuerdas y mecates; esponjas, películas fotográficas, aislantes eléctricos, discos, sustancias no adhesivas (como el teflón), llantas y juguetes.

Los orígenes del estudio científico y el desarrollo industrial de los polímeros se remontan a la primera mitad del siglo 19, con el trabajo de C. Goodyear (1839) en Estados Unidos y Hancock (1843) en Inglaterra, quienes independientemente vulcanizaron el hule natural con la introducción del *azufre*, mejorando así sus propiedades elásticas considerablemente. Los trabajos que siguieron a este descubrimiento se centraron en mejorar algunas propiedades de los polímeros naturales. No fue sino hasta 1910 que el belga Leo Bakeland sintetizó una resina conocida hoy en día como **bakelita**, que abrió el camino al desarrollo de los polímeros sintéticos. En 1917, a causa de la Primera Guerra Mundial, se logró un avance considerable en la síntesis de un hule metílico a partir de dimetil-butadieno. Se afirmó la creencia, propuesta por Herman Staudinger (premio Nobel de química en 1953), de que los polímeros son macromoléculas y no agregados coloidales de moléculas menores. En los años 50 se sentaron las bases de la ciencia moderna de

los polímeros, por Debye, Kuhn, Kramers, Mark, Carothers, Flory (premio Nobel de química en 1974) y Meyer.

La relación industria-ciencia es notoria en esa época: el polietileno se descubrió alrededor de 1932 por ICI. En 1934, en DuPont sintetizaron por primera vez el nilón; a finales de los 30, en ICI, obtuvieron el poli(metil-metacrilato) y tanto el poliumilo como el poliestireno se producían a escala comercial. Algunos avances recientes en la física de polímeros son: a) la síntesis de polímeros superconductores (IBM, Bell, Xerox y Allied Chemical), b) la fabricación de baterías poliméricas, c) la contribución en el entendimiento y producción de los materiales amorfos semi-conductores que se utilizan como celdas solares (Exxon, Hitsuishi, Hitachi, Sanyo y Fiju).

Ahora nos encontramos con un avance considerable gracias al desarrollo de una serie de técnicas experimentales y teóricas nuevas: la difracción de neutrones, la dispersión elástica e inelástica de luz láser, la resonancia paramagnética nuclear, métodos teóricos provenientes del estudio de muchos cuerpos y de la teoría de campos (integrales, funcionales, diagramas de Feynman, formalismos de funciones de Green) y métodos numéricos que surgieron con el desarrollo de las computadoras.

Ya en los 80, con la conexión entre el estudio de propiedades estadísticas de polímeros y problemas de transiciones de fase, se produjo un "renacimiento" en la física de los polímeros.

Descripción física de un polímero.

Las propiedades de los materiales, en general, se clasifican en bloques con base en su aplicación y estudio: mecánicas, ópticas, térmicas, eléctricas y dinámicas. Las cuatro primeras en términos de aplicación y la última como consecuencia del efecto que, en combinación con cargas mecánicas, tiene la evolución del tiempo sobre el comportamiento de los polímeros.

Las propiedades resultantes se relacionan, en última instancia, con las características y propiedades intrínsecas del material, como son su cristalinidad, polarizabilidad, polaridad, pesos moleculares y su distribución, etc.

3.2 Propiedades generales.

Propiedades mecánicas.

a) Los esfuerzos normales y tangenciales determinan las características de resistencia y el estado de deformación de un cuerpo. Ver Fig. 3.1. Una respuesta del material puede oscilar entre dos comportamientos extremos bien conocidos:

- *Viscoso*, toda la fuerza aplicada al cuerpo, lo deforma, y al dejar de actuar, permanece la deformación. La energía suministrada se pierde en forma de calor.

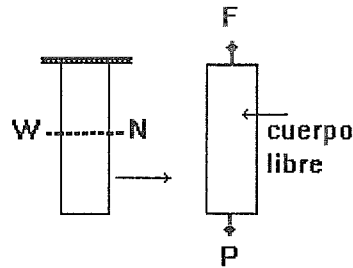


Figura 3.1. Representación del concepto de cuerpo libre.

- *Elástico*, una vez que cesa la aplicación de la fuerza, desaparece la deformación inducida, recuperándose el trabajo correspondiente.

Entre ambos modelos, ideales, nos encontramos con el comportamiento real de los materiales. El comportamiento real mecánico se toma como una combinación de viscoso y elástico y se ignora una componente frente a la otra. Pero se pueden considerar ambas, en función de la naturaleza intrínseca del material, del nivel de tensión aplicada y de la temperatura.

Las fuerzas que actúan sobre el cuerpo pueden ser volumétricas o superficiales, según el número de dimensiones espaciales del elemento diferencial, necesario para considerar su actuación.

A la primera pertenecen la gravitatoria y la magnética, mientras que en las segundas se encuentran la presión hidrostática y las tensiones.

Se denominan tensiones las fuerzas que desde el interior de los cuerpos están actuando en oposición a las fuerzas externas. Cuando se refieren a la unidad de superficie sobre la que actúan, se denominan esfuerzos unitarios o fatigas.

La forma de aplicación más eficaz de una carga mecánica es a través de un esfuerzo normal sea de tracción, de compresión o de flexión.

Un comportamiento elástico-viscoso es una respuesta mecánica dependiente del tiempo, lo cual representa una forma de caracterización del material, en contraparte a la respuesta del sistema. Este cambia con la temperatura pero, por definición, la temperatura no es dependiente de ninguna propiedad, aunque, con la variación de temperatura algunas propiedades, tales como el módulo elástico, se pueda reflejar la presencia de una conducta elástico-viscosa.

La dependencia temporal es la respuesta no instantánea de un cuerpo material homogéneo, a las variaciones por tracciones o deformaciones aplicadas. La demora en la respuesta no se atribuye a la inercia del cuerpo. Además, se asume que el estado termodinámico del material no cambia con el tiempo, es decir, los efectos de envejecimiento son efectos del tiempo que no están incluidos en la definición de comportamiento elástico-viscoso.

Si un cuerpo elástico y viscoso es deformado instantáneamente y después se mantiene fijo, las fuerzas generadas por el cuerpo después que la deformación se ha llevado a cabo, no proporcionarán ningún trabajo debido a la ausencia de cualquier desplazamiento asociado, y por esa razón la energía involucrada será disipada en calor a medida que las fuerzas decaen. Por tanto, cuando se alivian los esfuerzos a un cuerpo deformado no tendrá lugar ningún cambio de forma, sin ningún esfuerzo presente; nuevamente, no se realiza trabajo y toda la energía mecánica involucrada es disipada en energía térmica.

Finalmente, si se considera la deformación de un fluido newtoniano, donde la fuerza de corte es proporcional a la razón de deformación, es claro de su definición que cuando se remueven las tracciones de corte aplicadas cesa inmediatamente la deformación y el esfuerzo de corte es cero. Ningún trabajo se recupera en la muestra. Toda la energía utilizada en llevar a cabo cualquier esfuerzo de corte precedente es disipada. La falta de completa simultaneidad de deformación y esfuerzo en cualquier proceso de deformación necesariamente implica que no hay interés con un proceso mecánicamente conservativo. La dependencia temporal implica pérdidas y cambios de energía mecánica en energía térmica, al menos en alguna extensión.

Además de completar los requerimientos para el análisis de una respuesta intrínseca de un material elástico isotrópico (es decir, relacionado con el efecto de la forma geométrica y la naturaleza del proceso de deformación utilizado), para caracterizar un material elástico-viscoso, es necesario especificar el esfuerzo efectivo o la historia de la deformación del cuerpo que está siendo investigado. Para explicar cuál es el significado de la historia "efectiva" de esfuerzo y tensión es útil anotar que los materiales elástico-viscosos se dicen tener memoria, aunque es una memoria desvanecida.

El estado de esfuerzo o tensión de un cuerpo viscoelástico es una función de su historia; la intensidad de la dependencia es mayor para eventos recientes y disminuye a medida que sean más remotos en el tiempo. Aún así, si tal cuerpo no es perturbado durante un tiempo suficientemente largo puede considerarse desprovisto de impresiones previas y listo para recibir un patrón controlado de estímulos. El proceso de olvido puede acelerarse mediante el calentamiento del material, si es necesario.

Se utiliza el más sencillo de los patrones de estímulos mecánicos, para caracterizar materiales viscoelásticos. Cualquiera de los siguientes mecanismos puede ser utilizado:

- Un estado de esfuerzo constante, "instantáneamente" producido en un espécimen previamente relajado, con el incremento resultante de la deformación y monitoreado como una función del tiempo lo cual sigue

inmediatamente a la creación del estado de deformación, es la descripción que se hace del experimento para hacer ese seguimiento.

- Alternativamente puede usarse el experimento de relajación de esfuerzo en el cual una deformación fija, rápidamente impuesta, es creada en un espécimen previamente relajado y la disminución del esfuerzo resultante, es monitoreado como una función de la duración de la deformación aplicada.
- La tercera de las medidas más comunes viscoelásticas es aquella que relaciona el módulo dinámico (tendencias). Un esfuerzo senoidal estacionario se impone sobre la muestra y la relación de las magnitudes máximas de esfuerzo y deformación, y el ángulo de fase entre ellas está determinado como una función de la frecuencia [4].

Existen varias pruebas que se hacen al material para caracterizar sus propiedades físicas. Algunas son:

Ensayo de Tracción.

El material se somete a tracción a baja velocidad de deformación unidireccional.

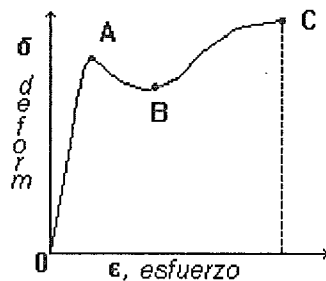


Figura 2. Diagrama esfuerzo-deformación en el caso más general para una probeta de material cristalino.

En el instante inicial de la aplicación del esfuerzo tiene lugar un aumento brusco del mismo como consecuencia de la elevada resistencia inicial opuesta por el material. El tramo correspondiente OA es similar al de un comportamiento elástico y comprende el límite de elasticidad, esfuerzo hasta el cual el material es capaz de recuperarse si cesa la aplicación del esfuerzo y sin mantener una deformación residual, de acuerdo con la ley de Hooke.

En polímeros, debido a sus características de comportamiento viscoelástico, éste límite está muy cerca del origen, por lo que la determinación del módulo de elasticidad se realiza en la primera zona de este tramo.

El punto A se denomina punto o límite de fluencia, y representa la carga específica a la cual comienza el flujo en frío o estiramiento del material. La región AB define

a la región de fluencia en frío del material, es decir, la zona de alargamiento (deformación) a esfuerzo prácticamente constante. Durante la misma, tiene lugar una cierta orientación de las macromoléculas en la dirección de aplicación del esfuerzo, y por ello, cuanto menor es el peso molecular del polímero, mayores son las probabilidades de romperlo en ese tramo. El mismo efecto se observa cuanto mayor es la amplitud de la distribución de pesos moleculares.

El estrechamiento se localiza en el sitio en el cual el material se rompería sin fluir al producirse una sensible disminución de la sección transversal en el punto en que aparece ese cuello; de aquí que sirva como diferencia importante entre *termoplásticos amorfos* y *semicristalinos*. Esta acusada capacidad de deformación es consecuencia de las posibilidades de ordenamiento molecular tridimensional que hacen aumentar el módulo y suponen una elevada resistencia a la tracción en el punto de fluencia.

Cuando finaliza la fluencia en frío se produce un progresivo aumento del esfuerzo hasta llegar a la rotura de la probeta. La región final BC, de la Fig. 2, es la representativa de la deformación elástica final del material casi completamente orientado, antes de la rotura final en el punto C. En este lugar se obtiene el valor de la resistencia a la tracción en el punto de rotura.

En términos mecánicos del material, los parámetros a estudiar obtenidos de un ensayo de tracción serán: módulo de elasticidad, resistencias a la tracción en fluencia y en rotura y los niveles de deformación en los citados puntos.

Ensayo de Flexión.

Si bien se ejerce un esfuerzo normal, el modo de aplicación es tal, que representa una combinación de esfuerzos de tracción, compresión y cizalla, de acuerdo con el esquema de la Figura 3. El esfuerzo de flexión viene definido como la tensión máxima de la fibra externa del material en la sección de la probeta situada en la zona de aplicación de la carga, y se calcula a partir de las leyes de elasticidad ideal, suponiendo que la fibra neutra (es decir, la que no está sometida a ningún esfuerzo) coincide con el eje geométrico de la fibra.

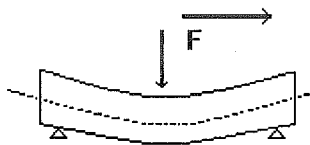


Figura 3. Ensayo de flexión en probeta sobre dos apoyos.

En polímeros no se trata con materiales homogéneos e isótropos, en los que los esfuerzos crecerían proporcionalmente con la distancia a la fibra neutra. En general, en estos materiales se obtienen valores para la resistencia a la flexión superiores a la media entre los de resistencia a la tracción y a la compresión. En efecto, en los polímeros no existe flexión pura, sino que los esfuerzos en tracción y compresión van combinados con alguna componente de cizallamiento transversal, dado el carácter viscoelástico de tales materiales.

Ensayo de Compresión.

Se hace sobre materiales muy tenaces, como es el caso de los reforzados de matrices termoestables.

Cuando el material es isotrópico, cuesta igual romperlo en tracción que romperlo en compresión y, física y mecánicamente, es lo más fácil de hacer. Pero las características de comportamiento viscoelástico de los termoplásticos, y su carácter anisótropo hacen que, normalmente, no se ensayen en el modo de compresión.

Modelos Teóricos

b) Los primeros estudios sobre comportamiento mecánico de los metales se remonta a 1892 y había necesidad de causar imperfecciones como huecos, arañazos, microfisuras, etc., para que se produjera el fallo, en términos mecánicos, del material.

El objetivo principal de lo que se conoce como Mecánica de Fractura, es la formulación de las relaciones entre tamaño, forma y naturaleza de las imperfecciones como huecos, arañazos, microfisuras, etc., para que se produzca el fallo, en términos mecánicos del material como los niveles de esfuerzo a los que tendrá lugar ese fallo. Los primeros ensayos partieron de Griffith en 1921.

Hay una confluencia en los estudios de la Mecánica de Fractura entre los enfoques físicos, generalmente macroscópicos y los de la Química en lo referente a la estructura de los materiales lo cual se pone de manifiesto cuando: "la inducción de la fractura de un material supone la aplicación de un nivel de esfuerzo tal, que se superan las fuerzas de enlace entre sus átomos o moléculas".

La energía cohesiva teórica, para la mayoría de los materiales viene a correlacionarse con la décimoquinta parte del módulo de Young del material. Las imperfecciones actúan como concentradores de esfuerzos que rebajan drásticamente las necesidades de energía para fracturar el material.

Desde el punto de vista de la estructura química los polímeros termoplásticos (no así los termoestables) mantienen su cohesión gracias a las fuerzas de enlaces secundarios que existen entre las macromoléculas que los constituyen. El alcance e

intensidad de estas fuerzas dependen drásticamente del tiempo y la temperatura y son inferiores, en orden de magnitud, a los de sus homólogos vecinos en el campo de los materiales.

En consecuencia, los modelos de fractura tradicionales, que no prevén las variaciones en los valores de energía interna de los materiales con la temperatura y el tiempo de aplicación de los esfuerzos, ni la forma en la que tales cambios hacen variar los mecanismos de respuesta, modelo frágil y dúctil, componente elástica y viscosa de la energía absorbida, etc., es lógico que aún se encuentren lejos de poder predecir el comportamiento mecánico de los polímeros de un modo absoluto.

Polímeros Semicristalinos. El fenómeno de fractura.

c) Aunque generalmente se habla de polímeros termoplásticos amorfos o cristalinos, es sabido que no existe ningún polímero ciento por ciento cristalino, sino que siempre coexisten amorfo y cristal, si bien y esto es muy importante conceptualmente, ambas fases están interconectadas sin que exista segregación absoluta entre las dos fracciones que las integran. De hecho la conexión tiene lugar a través de la correspondiente interfase dinámica, mediante las cadenas interconectantes que cuentan con segmentos que emergen en algún punto de la cara de un cristal para reentrar en otro cristal vecino y así sucesivamente, manteniendo la integridad estructural del conjunto.

En la cristalización, la aparición de estas moléculas interconectantes aumenta notablemente como consecuencia de la tendencia del material, térmicamente heterogéneo, a comenzar a cristalizar en diferentes puntos a la vez, con las consiguientes restricciones para otras cadenas o segmentos de cadena situados en otras regiones térmicas.

Excepto en condiciones de presión extremadamente alta resulta que, en la cristalización, la fase cristalina de los polímeros semicristalinos consta de finos planos o cintas, constituidas por cadenas poliméricas plegadas, cuyos plegamientos están dispuestas paralelamente.

Se observa también la disposición que adoptan estas entidades situándose unas sobre otras, hallándose separadas e interconectadas por capas de material amorfo.

Las capas amorfas están constituidas por cilios (filamentos) de extremos de cadena, cadenas completamente ocluidas en estas zonas amorfas, y las cadenas interconectantes que se incorporan a dos o más cristales, emergiendo de unos y reentrando en los vecinos. Como se ha dicho estas cadenas determinan la continuidad mecánica del sistema y resultan responsables en particular del módulo elástico, pudiendo afectar también a la resistencia a la tracción, en el punto de fluencia.

Los cristales son elásticamente anisótropos y las deformaciones de cizalla normales a los ejes de las cadenas son más difíciles que en cualquier otra dirección. De ahí que la orientación del cristal respecto al campo de esfuerzos aplicado sea muy importante en cuanto a la respuesta obtenida, tanto plástica como elástica.

De acuerdo con la disposición mencionada, las finas capas cristalinas de este segundo nivel microestructural exhiben una cierta tendencia a la torsión a lo largo de su dimensión de mayor longitud.

Las propiedades de la fase amorfa deben ser consideradas en relación con las condiciones ambientales y la historia termomecánica del material.

Puesto que un polímero amorfo ideal es aquel cuyo volumen libre por segmento de cadena es función exclusiva de la temperatura, resulta que el mencionado volumen libre es un índice del espacio local útil para el movimiento segmental de las cadenas, y por ello, controlará el comportamiento mecánico de esta fase, es decir, su capacidad de disipación de energía mecánica. Por encima de un intervalo de temperatura crítico, el volumen libre es suficientemente grande como para favorecer el flujo viscoso, y con él la disipación viscosa de energía, por parte del material. Por debajo de este intervalo este flujo no tiene lugar, al ser suficientemente pequeño el volumen libre como para restringir al máximo los movimientos segmentales de las cadenas. La división entre un comportamiento y otro viene determinada por la temperatura de transición vítrea del material, T_g , que debe ser especificada en cuanto a la temperatura de servicio de la pieza y a la ejecución del ensayo.

En polímeros cristalinos se pueden distinguir tres regiones de fractura o fallo, según tenga lugar a

- nivel esferulítico o de
- agregados de monocristales y
- lamelar o en la región amorfa a la que pertenecen las moléculas interconectantes, o moléculas lazo.

En el caso de los dos primeros es difícil separar de una forma exacta los fenómenos de fractura en el nivel esferulítico, de los que tienen lugar en el nivel de las lamelas, si bien, hay estudios que muestran cierta correlación en las regiones límite entre esferulitas y el tamaño de éstas, con el fenómeno de fractura. En cuanto a las lamelas, las fracturas asociadas a ellas, se refieren a la distinción entre el carácter dúctil o frágil de la fractura.

En lo que respecta a las regiones en las que se encuentren las cadenas interconectantes, que emergen de las caras de un cristal para reentrar en otras, son importantes en dos sentidos: por una parte, determinan la rotura a bajas temperaturas y por otra actúan como transductores locales de la carga aplicada entre los cristales.

A bajas temperaturas, la carga no puede ser totalmente absorbida por una masa frágil y desordenada en las que las cadenas-lazo o interconectantes están enredadas y ovilladas, con sus movimientos segmentales restringidos, y tanto más cuanto más cerca están de la temperatura de transición vítrea. Por esta razón la fractura deberá iniciarse en esta región, en las proximidades de conexión de los cristales. Se sabe que la fractura interlamelar a baja temperatura es un efecto de cadena interconectante. El efecto de estas cadenas interconectantes se confirma por la interrelación entre peso molecular y esfuerzo de fractura. Cuando las longitudes moleculares se hacen más y más cortas, la probabilidad de formación de cadenas interconectantes es cada vez menor, encontrándose que el esfuerzo de fractura y tenacidad disminuyen notablemente cuando el peso molecular se hace más bajo.

Cuando la temperatura de ensayo se eleva parece lógico que en paralelo con la activación de los movimientos moleculares localizados, se produzca una disminución de los valores de rigidez del sistema polimérico.

Cuando el polímero semicristalino incorpora un agente de refuerzo, generalmente distribuido en su seno como partículas discretas y de una geometría preferente, conviene tener en cuenta algunos matices que, sin entrar en los aspectos relativos a las interacciones de la interfase, sí ayudan en la comprensión e interpretación de las variables que han de ser tenidas en cuenta para la realización de un diseño.

Así, es útil el coeficiente de Poisson, definido como la relación entre las deformaciones unitarias en el sentido transversal en función de las registradas en el sentido longitudinal, paralelo a la dirección de aplicación del esfuerzo unidireccional. En un polímero semicristalino puede hablarse de una deformación plástica con una relación de Poisson 0.5, y así el aumento de longitud que sufre la pieza por efecto del alargamiento y la reorientación molecular, se ve compensado con la disminución de dimensiones en el sentido transversal. Para el material compuesto deberá tenerse en cuenta que el límite de fluencia se produce por la separación física entre las partículas y el polímero, si bien se ven arrastradas por éste mientras dura la deformación.

El efecto global a escala macroscópica es un aumento de volumen que tiene lugar en una deformación elástica, con relación de Poisson entre 0.3 y 0.4. En el límite, al hacerse el aumento de volumen, proporcional a la deformación, conducirá a una relación de Poisson nula. Como consecuencia de esto las variaciones de actividad interfacial en compuestos pueden ser seguidas en una experimentación por la evolución de estos parámetros.

Fluencia bajo Cargas Estáticas.

d) El tiempo es una variable que juega un papel muy importante en el estudio y empleo de materiales poliméricos, tanto en la aplicación de las cargas, como en la respuesta de los materiales a lo largo de dicha variable. Los ensayos de fluencia

bajo cargas estáticas conciernen precisamente a este segundo aspecto, en el cual, una carga mecánica insuficiente para destruir la integridad estructural de la pieza en el momento de su aplicación, puede tener consecuencias desastrosas si su acción se prolonga significativamente en el tiempo.

Identificar y evaluar los mecanismos internos del material que a escala molecular determinan estos comportamientos sucesivos a escala macroscópica es, sin duda, una investigación interesante.

Ensayos de Impacto.

e) Los ensayos de impacto son ensayos de fractura a elevada velocidad, en los que se comunica a una probeta de material una importante cantidad de energía mecánica de forma puntual e instantánea, con el fin de provocar su fractura, determinándose la energía necesaria para ello. Nuevamente, los dos términos más representativos en este global de energía se corresponden, por un lado con la fracción de energía necesaria para iniciar la fractura y por otro con la fracción de energía necesaria para propagar la fractura ya iniciada.

En cuanto a los modos de trabajo de las probetas a ensayar suelen ser habituales el de

- viga simplemente apoyada que soporta la caída puntual de un péndulo Charpy
- la modalidad impacto-tracción, en la que un extremo de la probeta se empotra y el impacto se produce en la región de voladizo, y
- el ensayo tipo Izod en el que la probeta se empotra hasta el límite de la entalla recibiendo también el impacto en las inmediaciones de la misma.

Otros ensayos mecánicos. (Ver Apéndice A y B)

f) Con carácter eminentemente empírico se utilizan los de pelado, desgarre, abrasión, impacto por caída de dardo, impacto para filmes, etc., que proporcionan datos útiles en la concepción de modelos teóricos satisfactorios.

Los ensayos de cizallamiento, pandeo y torsión son poco frecuentes en plásticos si bien se requieren ante determinadas aplicaciones estructurales.

Ensayo por Propiedades Térmicas. (Ver Apéndice A y B)

g) Se distinguen los ensayos mediante los cuales se estudia la influencia de la temperatura en una determinada característica de comportamiento, y aquellos otros en los que lo que se determina es el valor de una propiedad térmica. Al primer grupo pertenecen los ensayos de temperatura de reblandecimiento, flexibilidad y fragilidad, mientras que en el segundo se encuentran las medidas de conductividad térmica, calor específico y coeficientes de expansión térmica, entre otras.

Métodos físicos para la determinación de la microestructura de cadena de un polímero.

Espectroscopia de luz visible y UV.

La espectroscopia de luz visible y ultravioleta utiliza la naturaleza cuantizada de la estructura electrónica de las moléculas. Un ejemplo comúnmente observado por el ojo es el color amarillo de los materiales poliméricos los cuales han sido levemente degradados por calor o por oxidación. Frecuentemente, esto se debe a la presencia de enlaces dobles conjugados. [7].

3.3 Caracterización espectroscópica en el IR: Métodos Espectroscópicos.

Espectroscopia Infrarroja.

El espectro de emisión o de absorción en un polímero surge cuando las moléculas presentan transiciones entre estados cuánticos correspondientes a dos diferentes energías internas, $\Delta E = h\nu$. Las frecuencias del infrarrojo, en el rango de longitud de onda, van de 1 a 50 μm . (1 $\mu\text{m} = 10^{-6}\text{m}$).

Para algunos polímeros, como el politetrafluorietileno, la mayoría de bandas de absorción ocurren por encima de 15 μm .

Para cualquier vibración molecular que conduzca a una absorción del infrarrojo, existe un cambio periódico en el momento dipolar eléctrico.

Si la dirección de este cambio es paralelo a una componente del vector eléctrico de la radiación infrarroja, ocurrirá absorción; si no es así no ocurrirá absorción.

El espectro de absorción infrarroja de algunos polímeros en los estados amorfos y cristalinos puede diferir al menos por 2 razones:

- Primero, las interacciones intermoleculares específicas pueden existir en un polímero cristalino lo cual conduce a la agudeza o la separación de ciertas bandas; y
- segundo, algunas conformaciones específicas pueden existir en una pero no en otra fase, lo cual lleva a bandas que son exclusivamente características de material amorfo o cristalino.

La energía total de una partícula, grande o pequeña, consiste de las contribuciones de las energías de rotación, vibracional, electrónica y de espín electromagnético. Estos estados definen la temperatura del sistema. Ciertas energías específicas pueden aumentarse o disminuirse por interacción con la radiación electromagnética de una longitud de onda específica. Es importante recordar que todas las interacciones están cuantizadas; esto es, solo están permitidos niveles específicos de energía.

El espectro IR es obtenido pasando radiación infrarroja a través de la muestra de interés y observando la longitud de onda de los picos de absorción. Estos picos son

causados por la radiación de la absorción electromagnética y su conversión en movimientos moleculares específicos, tales como el estiramiento C-H.

Los instrumentos convencionales son conocidos como espectrómetros dispersivos, donde la radiación IR está dividida en los elementos de frecuencia por el uso de un monocromador y el sistema de rendija. Los espectrómetros Transformada de Fourier en Infrarrojo (FTIR) se basan en el interferómetro de Michelson. La información espectral completa está contenida en un interferograma desde un barrido simple de un espejo móvil. No hay ranuras y la cantidad de energía infrarroja que cae sobre el detector es alta.

Cuando un polímero se encuentra en el estado cristalino, las cadenas están alineadas. Si el polímero se derrite, la conformación de la cadena se desordena. El espectro en consecuencia, cambia. Aparecen muchas nuevas frecuencias que vienen de las nuevas conformaciones en el fundido y desaparecen algunas de las características del estado cristalino.

Por ejemplo, una estructura predomina en el estado sólido del óxido de polietileno [poly(ethylene oxide)] que es la conformación *tgt*.

El enlace O-C es trans, el enlace C-C es gauche y el enlace C-O es trans.

3.4 Fotofísica de Polímeros

La fotofísica [6] es la ciencia de la absorción, transferencia, localización y emisión de energía electromagnética, sin que ocurran reacciones químicas.

La porción del espectro electromagnético de interés a la fotofísica incluye todos los rangos del visible y del ultravioleta. En muchos de los experimentos realizados, la luz es absorbida en el rango del UV y se mide una fluorescencia en el rango visible.

El primer paso es, por supuesto, la absorción de energía electromagnética, transformándola en estados moleculares excitados: $A+h\nu=A^*$; A, es la molécula a ser excitada (estado base), A^* , es el estado excitado; $h\nu$, la energía electromagnética absorbida.

Lo próximo más importante es la migración de la energía, bien sea a lo largo de la cadena o entre las cadenas. Esto permite que la energía llegue a los sitios de interés. Esta migración de energía simula lo observado en las regiones clorofílicas ordenadas de los **cloroplastos** de las plantas verdes, esto es, la antena de los pigmentos clorofílicos. Estas antenas captoras de luz están compuestas de clorofilas, carotenos y pigmentos especiales que contienen proteínas.

Estas moléculas largas orgánicas, algunas de ellas polímeros naturales, recolectan energía lumínica por absorción de un fotón de luz almacenándola temporalmente en la forma de un electrón en estado singlete de energía excitado. La energía migra a través del sistema de antenas en un tiempo de 100 psec, siendo transmitida al centro de reacción de la proteína. Esto, en fotofísica de polímeros, se conoce como "efecto antena".

En lo que sigue se presenta un resumen de cierta información especializada que conlleva el espectro de absorción infrarrojo.

a. El espectro IR de polímeros semicristalinos incluyen "bandas sensitivas de cristalización". Las intensidades de estas bandas varían con el grado de cristalinidad y se han usado como medida de cristalinidad.

b. Midiendo el espectro IR polarizado de polímeros semicristalinos orientados, se obtiene información tanto de la estructura cristalina como molecular. Se han estudiado muestras orientadas uniaxiales y biaxiales.

c. El arreglo regular de moléculas poliméricas en una región cristalina puede tratarse teóricamente utilizando las propiedades de simetría de las cadenas del cristal.

d. Cierta clase de grupos específicos dan información acerca de la extensión o la del monto de la contribución de un grupo dado a bandas espectrales específicas. Esto ayuda en la asignación de las bandas así como a la identificación de bandas que pertenecen a regiones amorfas y cristalinas.

3.5 Espectroscopia de Resonancia Nuclear Magnética (NMR).

Para el estudio de configuración de cadenas, distribución de secuencia y microestructura de polímeros.

La NMR utiliza la propiedad del espín (momento angular y su momento magnético asociado) que posee el núcleo cuyo número atómico y número de masa no son pares.

3.6 Análisis Térmico Diferencial.

La diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia es medida y graficada como una función de la temperatura de la muestra. La diferencia de temperatura es finita solamente cuando el calor esté evolucionando o absorbiéndose debido a esta actividad exotérmica o endotérmica de la muestra o cuando el calor específico de la muestra cambie abruptamente.

Como la diferencia de temperatura es directamente proporcional a la capacidad calorífica, las curvas muestran curvas de calor específico, pero están invertidas ya que, por convención, la evolución de calor se registra como un pico hacia arriba y

la absorción de calor como un pico hacia abajo. Es importante anotar que la relación de Calor Específico (J/g °C) decae cuando hay impurezas en la muestra.

3.7 Análisis Termogravimétrico (TGA).

En este análisis se usa una balanza sensitiva para seguir el cambio de peso de la muestra como una función de la temperatura. Las aplicaciones típicas incluyen la evaluación de la estabilidad térmica y el decaimiento de la temperatura, magnitud o grado de curado en condensación de polímeros, composición y alguna información sobre la secuencia de distribución en copolímeros y composición de polímeros terminados, entre muchos otros {ASTM} [2].

3.8 Algunas características de los Polímeros.

1. *Propiedades Térmicas*

a. Temperatura de Ablandamiento o de Flexibilidad (plasticidad, suavidad).

En adición a las pruebas reológicas a que se somete un polímero, una propiedad térmica de gran interés es su *temperatura de flexibilidad*.

Las diversas maneras para medir esta propiedad incluyen la observación de las temperaturas en las cuales una punta sometida a una carga fija penetra una distancia específica dentro del material.

Una barra, sostenida en flexión bajo carga constante, se deforma una cantidad específica (temperatura de flexión o prueba de distorsión por calor).

Una muestra del polímero es fundida o derretida y deja una huella cuando se mueve a lo largo de una superficie metálica caliente con presión moderada (prueba de temperatura del polímero derretido o prueba pegajosa).

Una muestra del polímero falla la tensión bajo su propio peso (prueba de tensión a temperatura cero).

b. Inflamabilidad.

La inflamabilidad de los plásticos es probada usualmente como la relación de quemado de una muestra. La tendencia del material a autoextinguirse en la remoción de una llama aplicada externamente es también importante.

2. *Propiedades ópticas.*

a. Transmitancia y Reflectancia.

Un determinante importante del aspecto de un material *transparente* (uno que no dispersa la luz) es su *transmitancia*, que es la relación de las intensidades de luz que pasan a través y la luz incidente sobre el espécimen.

Similarmente, el aspecto de un material *opaco* (uno que puede reflejar la luz pero que no la transmite) está caracterizado por su *reflectancia*, que es la relación de las intensidades de la luz reflejada y la incidente.

Una sustancia *translúcida* es aquella que parte de la luz que incide sobre ella la transmite y parte la refleja.

La transmitancia y la reflectancia pueden medirse como una función de la longitud de la luz en un espectrómetro. Cuando es ajustada a la correspondiente a una percepción visual, pesando o considerando los efectos a varias longitudes de onda, de acuerdo con la potencia de una fuente de luz específica (a menudo luz solar) y la respuesta del ojo humano al flujo de luz, estas cantidades son llamadas *transmitancia luminosa* y *reflectancia luminosa*.

b. Color.

El color es la sensación subjetiva en el cerebro como resultado de la percepción de aquellos aspectos, de la apariencia de objetos, que resultan de la composición espectral de la luz que llega al ojo.

Otros aspectos de apariencia como el *lustre o brillo* y *brumoso* no son propiamente parte del fenómeno del color. Ya que el color es subjetivo, éste no puede describirse completamente en términos físicos, aunque en una primera aproximación el color depende fuertemente en la distribución de potencia espectral de la fuente de luz, de la reflectancia espectral del objeto iluminado y de las curvas de respuesta espectral del ojo.

En términos de cantidades percibidas visualmente, la descripción de color requiere la especificación de 3 variables, un conjunto común de los cuales son:

- *Tinte o matiz*, que es el atributo que determina si el color es rojo, verde, azul, etc;
- *claridad*, y que permite que un color pueda ser clasificado como equivalente a algún miembro de la escala de grises que van desde el blanco al negro, y
- *Saturación*, que es el atributo de cualquier color que posee un tinte que determina el grado de diferencia de color del gris de la misma claridad.

El instrumental para la “medición” de color consiste en determinar conjuntos de números, que se correlacionan aproximadamente con cantidades percibidas visualmente para condiciones suficientemente restrictivas, las cuales le permiten a uno juzgar si dos colores son similares o diferentes. A pesar de las muchas limitaciones involucradas, la habilidad para hacer tales determinaciones cuantitativa y objetivamente son de gran importancia comercial. Los principios de la tecnología del color, incluyendo la percepción visual, la medida del color y la diferencia de color, la armonización o igualamiento de colores y las coloraciones de los plásticos y otros materiales están en [3].

3.9 Ampliación de algunos términos.

- Lustre o brillo.

El lustre es la reflectancia geoméricamente selectiva de una superficie responsable de su apariencia brillante o lustrosa. La reflectancia superficial está comúnmente en un máximo en o cerca de la dirección especular, esto es, la dirección en la cual un espejo podría reflejar luz. Existe gran disponibilidad de instrumentos fotoeléctricos para la medición del brillo en una variedad de ángulos de incidencia y de reflexión.

- Bruma o brumosisidad.

Para materiales transparentes, la brumosisidad (niebla), es aquel porcentaje de luz transmitida que, pasando a través de un espécimen, se desvía del haz incidente por o mediante dispersión adelantada. En los medidores de bruma comerciales (brumómetros) solamente aquella luz que se desvía más de $(2.5)^\circ$ de la dirección del haz transmitido es considerada bruma. El efecto de la bruma es revelar una apariencia nubosa o lechosa a la muestra, pero su transparencia no necesariamente es reducida.

- Transparencia.

Para un material plástico transparente, la transparencia está definida como el estado que permite la visión de objetos a través o al otro lado del espécimen.

Una muestra de baja transparencia puede no exhibir nubosisidad pero los objetos vistos a través de ella aparecerán manchados o distorsionados (deformados). La transparencia puede ser medida como la fracción de luz perpendicularmente incidente que es transmitida y no se desvía de la dirección del haz primario en más de $(0.1)^\circ$.

3.10 Reología.

Reología es, por definición, la ciencia de la distorsión o deformación y flujo de materia.

El comportamiento o respuesta reológica de polímeros incluye gran variedad de fenómenos diferentes, los cuales pueden estar conectados en algún grado o intensidad a diversos mecanismos moleculares. Esta fenomenología y sus principales procesos son los siguientes:

- *Flujo viscoso*, es la deformación irreversible de la substancia (masa) de material polimérico, asociado con resbalamiento irreversible de cadenas moleculares que pasan una sobre otra.
- *Elasticidad plástica*, donde la libertad local o puntual de movimiento, asociada con el movimiento de pequeña escala de segmentos de cadena está limitada, pero el movimiento a gran escala (flujo), está impedido por la restricción de una difusión o distribución de una estructura de malla.
- *Viscoelasticidad*, donde la deformación de un espécimen polimérico es reversible pero es dependiente del tiempo y está asociado (como en la

elasticidad del caucho) con la distorsión de cadenas de polímeros de sus conformaciones de equilibrio, por medio de movimientos de segmentos activados que involucran rotación alrededor de enlaces químicos.

- *Elasticidad de Hooke*, donde el movimiento de segmentos de cadenas está drásticamente restringido y probablemente incluye solo estiramiento o alargamiento de enlace y deformación de ángulo de enlace: el material se comporta como un vidrio.

Los fenómenos anteriores forman la base para la descripción de las propiedades mecánicas de polímeros amorfos. Sin embargo, las propiedades mecánicas de polímeros semicristalinos dependen implícitamente en la limitación natural de sus regiones cristalinas y pueden ser deducidas, solo parcialmente, del comportamiento reológico de polímeros amorfos.

3.11 Polímeros: propiedades térmicas.

En general, el término polímero identifica sistemas macromoleculares sintéticos.

Las propiedades térmicas de los materiales poliméricos son muy importantes y críticos tanto en las etapas de procesamiento como en sus usos. La mayoría de sustancias poliméricas están procesadas y fabricadas a elevadas temperaturas, a menudo hasta su derretimiento, necesitando primeramente la transferencia de cantidades substanciales de calor al material para alcanzar las temperaturas deseadas, para luego llevar el producto a su forma final (o vulcanizada) de estado solidificado, a la temperatura ambiente. Debido a las bajas conductividades y difusividades térmicas comunes en los polímeros, este proceso es lento y costoso, especialmente cuando están involucradas grandes masas. Se necesitan datos garantizados de propiedades térmicas para los pasos en los procesos de modelamiento, tales como extrusión o moldeo; por eso se requiere el conocimiento de la íntima relación entre las propiedades térmicas, energía utilizada y dimensiones por una parte y del equipo de diseño y técnicas de fabricación por otra. Los usos finales de los productos poliméricos están directamente unidos a sus propiedades térmicas, tales como conducción de calor estacionario en el material, durante su servicio. El término general, *propiedades térmicas*, incluye un amplio rango de fenómenos y de propiedades. En el sentido más amplio podrían estar incluidos, el fenómeno transicional tal como la temperatura de transición del vidrio y el punto de fusión, la teoría de transferencia de calor y sus aplicaciones.

En este trabajo vamos a tratar tres propiedades del polímero: conductividad térmica, difusividad térmica y capacidad de calor específico (o capacidad calorífica por unidad de volumen). Otra característica muy importante es la expansividad lineal térmica. Estas propiedades se conocen como propiedades termofísicas.

• *Conductividad Térmica.*

La ley de Fourier de la conducción de calor es aplicable a la transferencia de calor estacionario en polímeros. El flujo de calor rectilíneo y unidireccional conduce a la relación de flujo de calor y gradiente de temperatura

$$q = -\kappa \frac{dT}{dx} \quad (3.1a)$$

o en forma integrada

$$q = -\kappa \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (3.1b)$$

donde q es el flujo de calor (W/m^2); dT/dx y $\Delta T/\Delta x$ son el gradiente de temperatura y la variación de temperatura por unidad de longitud (K/m), respectivamente. La ecuación (3.1a) se considera como la definición de la conductividad térmica, κ , expresada en unidades cgs como $cal/(cm.s.^{\circ}C)$.

El lado derecho de la ecuación (3.1b) se expresa en la forma $kA\Delta T/\Delta x$, donde A es el área de la sección transversal (m^2). Luego el lado izquierdo es un *flujo de calor* (W o J/s).

Las dimensiones y valores numéricos de κ , se mantienen invariables.

Las propiedades térmicas de los polímeros dependen altamente de la densidad, peso molecular y orientación, así como de otros factores. Las conductividades térmicas de algunos polímeros están dados en [1]. En general, los valores para los polímeros son bajos, del orden de $0.1-0.5 W/(m.K)$. Entre las sustancias poliméricas, los polímeros cristalinos tienden a tener conductividades térmicas más altas que los polímeros amorfos.

Una inspección a la ecuación (3.1a) o (3.1b) podría sugerir que la conductividad térmica es una propiedad experimental obtenida rápidamente, ya que las dos cantidades requeridas, flujo de calor y gradiente de temperatura, pueden medirse fácilmente y con gran precisión. Pero, examinando los datos de la literatura disponible para materiales idénticos o aproximadamente idénticos, indican grandes diferencias en las conductividades térmicas reportadas. Por ejemplo, los valores para el poliestireno de diferentes reportes indican cómo la conductividad térmica se incrementa suavemente, decrece suavemente o registra una drástica discontinuidad en la vecindad de los $100^{\circ}C$, que es la región de temperatura de transición del vidrio.

Estas discrepancias suelen ser posibles debido a las diferencias entre los polímeros estudiados, como peso molecular, distribución del peso molecular, grado de cristalinidad (en el caso de polímeros cristalinos), u orientación. Pero, discrepancias similares han sido encontradas en otras clases de materiales.

Difusividad Térmica.

La difusividad térmica es una importante propiedad del material, que determina las distribuciones de temperatura en la conducción de calor, en estado no estacionario. Así como las conductividades térmicas, las difusividades térmicas de los polímeros son bajas. Por esta razón, la mayoría de las técnicas de procesamiento y fabricación involucran transferencia de calor no estacionario donde las temperaturas son funciones tanto de la posición como del tiempo.

En términos de la temperatura, T , la ecuación que gobierna la transferencia de calor en el estado no-estacionario en una dimensión, está escrita por

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (3.2)$$

donde ρ es la densidad (kg/m^3), C_p es la capacidad calorífica a presión constante ($J/(kg.K)$) y t el tiempo (s).

Realizando la diferenciación indicada en el lado derecho nos da

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial \kappa}{\partial T} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)^2 \quad (3.3)$$

Para sistemas poliméricos el segundo término del lado derecho de la Ec. (3.3) es muy pequeño y puede ignorarse, resultando

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (3.4a)$$

o

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (3.4b)$$

donde $\alpha = \kappa / \rho C_p$ es la difusividad térmica, expresada en unidades cgs como (cm^2/s).

La Ec. (3.4b) suministra la definición formal de la difusividad térmica.

Sin embargo, la derivación de las ecuaciones (3.2) a (3.4b) sugieren que α es solamente un parámetro conveniente y que ρ , C_p y κ son las propiedades importantes del material; por ésto, como un concepto, difusividad térmica es quizá más difícil de apreciar que la conductividad térmica, y las unidades de m^2/s pueden aparentemente no tener significado.

Observando la ecuación de transporte de energía puede verse como una forma de energía, más que de gradiente de temperatura:

$$q = \alpha \frac{\partial}{\partial x} (\rho C_p T) \quad (3.5)$$

El término $\rho C_p T$ representa una energía (entalpía) por unidad de volumen. Claramente, el flujo de energía (calor) ocurre porque hay un gradiente en la concentración de energía y la difusividad térmica es la propiedad del material que relaciona transporte de energía con gradiente de temperatura, de la misma manera como la conductividad térmica relaciona flujo de energía con gradiente de temperatura. Si se estima que la Ec. (3.5) suministra la definición formal de la difusividad térmica, podría aparecer como que la conductividad térmica viene a ser la derivada o sea un parámetro matemático, debido a la definición de $\kappa \equiv \rho C_p \alpha$. En el contexto de la Ec. (3.5), la difusividad térmica es análoga a la viscosidad cinemática (o momentum de la difusividad, la cual relaciona momentum de transporte con momentum de gradiente) y a la difusividad de masa (la cual relaciona transporte de masa con gradiente de masa). Los valores de la difusividad térmica de algunas sustancias poliméricas se muestran en [1,2,8]. Las difusividades térmicas de los polímeros son, en general, bien bajos y del orden de $0.1-0.3 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.

Capacidad calorífica por unidad de volumen.

La capacidad de calor específico es, por definición, la cantidad de calor requerido para elevar la temperatura en un grado de una unidad de masa del material. Como tal, esta cantidad se considera una medida de la capacidad de almacenamiento de la energía térmica de una sustancia. La capacidad de calor específico está expresada en unidades cgs como $\text{cal}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$.

En termodinámica, se utilizan comúnmente dos definiciones de la capacidad calorífica por unidad de volumen, una a volumen constante, C_v y la otra a presión constante, C_p .

La mayor parte de las demostraciones experimentales de la capacidad calorífica son a presión constante, C_p y virtualmente todas las aplicaciones ingenieriles involucran C_p más que C_v . En nuestro trabajo tomaremos en cuenta esta consideración. Valores de la capacidad del calor específico se dan en [1].

Expansión o dilatación Térmica Lineal.

En general, cuando la temperatura de un cuerpo material cambia, sus dimensiones también cambian; estos cambios dimensionales pueden ser distintos en diferentes direcciones. Por eso, dependiendo de la naturaleza del material, es posible considerar una, dos o tres dilataciones dimensionales.

Si una barra de material de longitud inicial l_0 presenta un cambio en dimensiones a una nueva longitud l , como resultado de un cambio de temperatura ΔT , la dilatación térmica lineal, denotada por a_L , está definida por

$$a_L \equiv \frac{l - l_0}{l_0 \Delta T} \quad (3.6)$$

donde a_L se asume constante sobre todo el rango de temperatura ΔT .

La dilatación térmica lineal se expresa en unidades cgs como $cm/(cm.^{\circ}C)$. Las unidades *long/long* parecen redundantes, pero su retención remueve cualquier ambigüedad entre *linealidad vs cualquier otra expansividad*.

Similarmente, la dilatación térmica volumétrica, denotada por a_V , está definida por

$$a_V \equiv \frac{V - V_0}{V_0 \Delta T} \quad (3.7)$$

donde V_0 es el volumen inicial, V el nuevo volumen como resultado de un cambio de temperatura ΔT y nuevamente a_V se asume constante sobre el rango de ΔT .

Las unidades de la dilatación térmica de volumen se expresa en unidades cgs como $(cm^3/cm^3.^{\circ}C)$. El coeficiente de temperatura del volumen específico, algunas veces llamado expansión térmica, está dado por

$$\frac{d\bar{V}}{dT} = \frac{a_V}{\rho} \quad (3.8)$$

donde \bar{V} es el volumen específico (m^3/kg). Las unidades de $d\bar{V}/dT$ son $(m^3/kg.K)$ y son distintas de la expansividad térmica, definida anteriormente.

Los valores de la expansividad térmica lineal de polímeros se dan en [1] y son relativamente grandes, donde a_L es típicamente del orden de $25-250 \times 10^{-6} m/(m.K)$.

En contraste, los valores del coeficiente de temperatura del volumen específico tienden a ser bajos comparados con las cerámicas y los metales y es importante distinguir entre a_L , a_V y $d\bar{V}/dT$ tanto en su forma conceptual como numéricamente.

Las observaciones experimentales inherentes a la medición de la conductividad térmica son cruciales para la obtención de resultados confiables. Los detalles de esta aseveración se presentan en el Apéndice A. También en ese apéndice se presentan y discuten diferentes técnicas de medición considerando sus ventajas y restricciones respectivas, fundamentando que toda medición involucra considerable incertidumbre experimental.

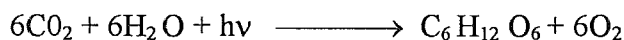
3.12 Procesos de Fotosíntesis.

El estudio de la fotosíntesis comenzó en 1771, a raíz de las observaciones hechas por el químico inglés Joseph Priestley. Priestley mantuvo una llama en una cámara cerrada hasta que todo el aire que sostenía la combustión se agotó. Entonces colocó una pequeña planta de menta en el contenedor y descubrió que después de varios días la menta produjo la misma substancia (más tarde reconocida como oxígeno) que recobraba al aire confinado la capacidad de soportar la combustión. En 1779 el físico holandés Jan Ingenhousz intensificó los trabajos de Priestley demostrando que el gas (oxígeno) se formaba a expensas de otro gas o "aire fijo" el cual había sido identificado el año anterior como dióxido de carbono. Los experimentos de intercambio de gases en 1804 mostraron que el peso ganado por una planta, cuidadosamente pesada en un recipiente, era el peso de la suma de carbón, el cual viene completamente del dióxido de carbono absorbido, y el agua tomada por las raíces de la planta.

Pasó cerca de medio siglo para que fuese desarrollado suficientemente el concepto de energía química y permitir el descubrimiento (en 1845) que la energía de la luz del sol es almacenada como energía química de productos formados durante la fotosíntesis.

3.13 Análisis de la evolución de oxígeno fotosintético [11,12,13].

La fotosíntesis en las plantas superiores se representa habitualmente por la ecuación:



Sin embargo el proceso global de la fotosíntesis es muy compleja y se compone de alrededor de una centena de etapas que son subdivididas por comodidad en dos fases secuenciales: primero las reacciones "luminosas" y después las reacciones "oscuras". En las reacciones "luminosas" se da la captación de energía luminosa por los pigmentos que absorben la luz convirtiéndola en la energía química del ATP (Adenosín Trifosfato) y de ciertos agentes reductores, especialmente el NADPH (forma reducida de la Nicotinamida Adenina Dinucleótido Fosfato, NADP^+).

En este proceso, los átomos de hidrógeno se ven separados de las moléculas de agua y son empleados para reducir al NADP^+ , liberándose oxígeno molecular, que es un subproducto de la fotosíntesis en las plantas; simultáneamente, el ADP (Adenosín Difosfato) se fosforila a ATP.

En las reacciones "oscureas" los productos ricos en energía de la primera fase, el NADPH y el ATP, se emplean como fuentes energéticas para efectuar la reducción del CO₂ y producir glucosa (C₆H₁₂O₆); simultáneamente, el NADPH se reoxida a NADP⁺ y el ATP se escinde de nuevo en ADP y fosfato. Este conjunto de reacciones son convencionales, catalizadas por enzimas y no necesitan de la luz. Así pues, la ecuación de la fotosíntesis puede, formalmente, descomponerse en dos etapas:

1^a . La oxidación del agua {2H₂O → O₂ + 4H⁺ + 4e⁻} que provoca el desprendimiento de oxígeno.

2^a . La reducción del gas carbónico {CO₂ + 4H⁺ + 4e⁻} que produce glucidos (CHOH)_n. Estas reacciones tienen lugar en los cloroplastos. Estos con unas dimensiones de pocas micras, contienen numerosas estructuras membranas encerradas en vesículas llamadas *tilacoides*. En su membrana se encuentra toda la maquinaria molecular que efectúa las primeras etapas de la fotosíntesis. Hacia 1950 se probó la intervención de dos conjuntos moleculares muy complejos llamados *fotosistemas*. Cada uno de ellos está constituido por pigmentos (clorofilas, carotenoides, etc.) y una proteína: el centro reaccional. Los pigmentos absorben la luz (formando la "antena colectora" del fotosistema), mientras que el centro reaccional efectúa las primeras etapas de la conversión de la energía luminosa en energía química. Uno de los fotosistemas, el fotosistema 1, está asociado a la reducción del CO₂ que interviene en un segundo tiempo, mientras que el otro, el fotosistema 2, es responsable de la oxidación del agua. Ambos funcionan solamente mediante la energía luminosa.

El centro reaccional PS2 del fotosistema 2 efectúa la reacción de oxidación del agua: aquí, los electrones son arrancados de las moléculas de agua lo que provoca la producción de oxígeno. Los electrones son cedidos al centro reaccional PS2 que los utiliza, a su vez, para reducir una pequeña proteína, la *ferredoxina*. Esta última proporciona los electrones necesarios para la reducción del gas carbónico. Como estas partículas están cargadas negativamente, cualquier sistema de intercambio de electrones se caracteriza por un potencial eléctrico, el potencial de oxirreducción (o potencial *redox*).

Cuanto más negativo es el potencial de un sistema, más tendencia tiene a dar electrones (es más reductor). A la inversa, el sistema es oxidante si su potencial es positivo, esto es, tiene gran avidez de electrones. No obstante, el potencial de oxirreducción que caracteriza la descomposición del agua en oxígeno y en protones es igual a +0.82 voltios (a pH7), mientras que el potencial de las reacciones que conducirán finalmente a la reducción del CO₂ está próximo a los -0.32 voltios. Es imposible que los electrones, cargados negativamente, vayan de manera espontánea de un polo positivo (+0.82V) a un polo negativo (-0.32V).

La transferencia de electrones del PS2 hacia el PS1 necesita, una aportación exterior de energía. Aquí interviene la luz quien suministra energía a los centros reaccionales y permite la transferencia de los electrones desde las moléculas de agua que los pierde, hacia las moléculas que los aceptan y reducen el gas carbónico.

Con base en los mecanismos bioquímicos de la fotosíntesis se postula la existencia de dos tipos de plantas. En ambos tipos, el primer compuesto de hidrocarburos producido en la fase oscura no es el mismo:

- en algunas es producido a partir de 3 átomos de carbono (plantas C3)
- en otras es producido a partir de 4 átomos de carbono (plantas C4).

En las plantas C3, el CO₂ en los cloroplastos, entra al metabolismo celular acoplándose a un compuesto de 5 átomos de carbono, la ribulosa 1-5-bifosfato (*RuBP*), para dar un compuesto de 6 átomos de carbono. La reacción de acoplamiento o carboxilización es catalizada por una enzima especial: la ribulosa 1-5-bifosfato carboxilasa. El compuesto en C₆ es dividido en dos partes iguales mediante la misma enzima. Dos moléculas de fosfoglicerato resultan de esta escisión: estos son los compuestos de 3 átomos que le dan el nombre de C3 al ciclo. El fosfoglicerato es reducido en triosafosfato la cual es exportada del cloroplasto al citoplasma donde es utilizada por el metabolismo celular en la síntesis de azúcares. En cuanto al RuBP, éste es continuamente regenerado para alimentar el ciclo de reacciones conocido como Ciclo de Calvin, gracias al cual el CO₂ es incorporado a las plantas.

Pero, la carboxilasa que cataliza el acoplamiento de CO₂ a RuBP cataliza igualmente otra reacción: una oxigenación, o sea, la RuBP se acopla al oxígeno. Esto permite la formación de 2 moléculas diferentes: el *fosfoglicerato* de 3 átomos de carbono y una molécula de 2 átomos de carbono: el *fosfoglicolato*. Este compuesto es inmediatamente degradado y, entre las plantas C3, el resultado final es la liberación a la atmósfera en la forma de CO₂ con el 25% del carbono contenido en el fosfoglicolato. A este conjunto de reacciones, que se traduce en la incorporación de oxígeno y la liberación de CO₂ se le conoce como *fotorrespiración*. A la enzima bifuncional que cataliza ambos procesos se le conoce como *RubisCO* por Ribulosa-1-5-bisfosfato Carboxilasa-Oxigenasa. Pero, la liberación de CO₂ por fotorrespiración anula parcialmente la fijación de CO₂ por fotosíntesis y además puede disminuir el rendimiento fotosintético de un 30% a un 50%.

Sin embargo, estructuras anatómicas especiales pueden reducir o eliminar la función oxigenasa de la RubisCO por medio de caminos metabólicos diferentes. **Este es el caso de las plantas C4.** Aquí, en la primera etapa de fijación del gas carbónico, el CO₂ no se acopla al RuBP sino a otra molécula, lo cual da una molécula con 4 átomos de carbono. En una segunda etapa, el compuesto en C4

pierde una molécula de CO_2 , la cual es recuperada y acoplada a una molécula de RuBP gracias a la intervención de la RubisCO. Las hojas de estas plantas poseen dos tipos de células de cloroplastos, dispuestas en dos coronas concéntricas alrededor de los vasos que transportan la savia, lo cual se puede observar en la Figura 3.2.

Cada corona tiene una función distinta. Las células de la corona externa sintetizan el compuesto C4. Esta no posee ni RubisCO ni ciclo de Calvin. A la inversa, los cloroplastos de las células de la corona interna o capa perivascular tienen RubisCO y RuBP y pueden funcionar como en las plantas C3. Aquí, el CO_2 atmosférico que se difunde al interior de las hojas, penetra entre los cloroplastos de la corona externa. Allí, ésta se combina con un compuesto de 3 átomos de carbono, el *fosfoenol piruvato*, para formar un cuerpo con 4 átomos de carbono, el *oxaloacetato*. Este ácido es transportado hacia las células de la corona interna donde es descarboxilado; el compuesto en C3 que resulta retorna hacia las células de la corona externa y, el CO_2 liberado entre las células de la corona interna entra al ciclo de Calvin, al igual que pasa en las plantas C3. Sin embargo, existe una diferencia importante y consiste en que la función oxigenasa de la RubisCO es prácticamente inoperante. Se cree que esto es debido a que entre las células de la capa perivascular, la concentración de CO_2 es 50 veces superior a aquella que resulta de un simple equilibrio con el aire ambiental, y se ha observado que altas concentraciones de CO_2 , respecto al oxígeno en el aire, inhiben en cierta medida a la fotorrespiración. Además, si existiese fotorrespiración, el CO_2 liberado entre los tejidos foliares sería reasimilado por los cloroplastos de las células de la corona externa. En contraparte, la eficiencia de la fotosíntesis es notablemente aumentada en promedio 2 veces respecto a aquella de las plantas C3.

Pero, no es el mecanismo de fijación de CO_2 el que va a determinar la abundancia de un tipo de plantas respecto a las otras, sino que también tiene que ver la luminosidad, el clima y la humedad de la región. Así, se tiene que en climas cálidos abundan las plantas C4 y en climas templados o fríos abundan más las plantas C3.

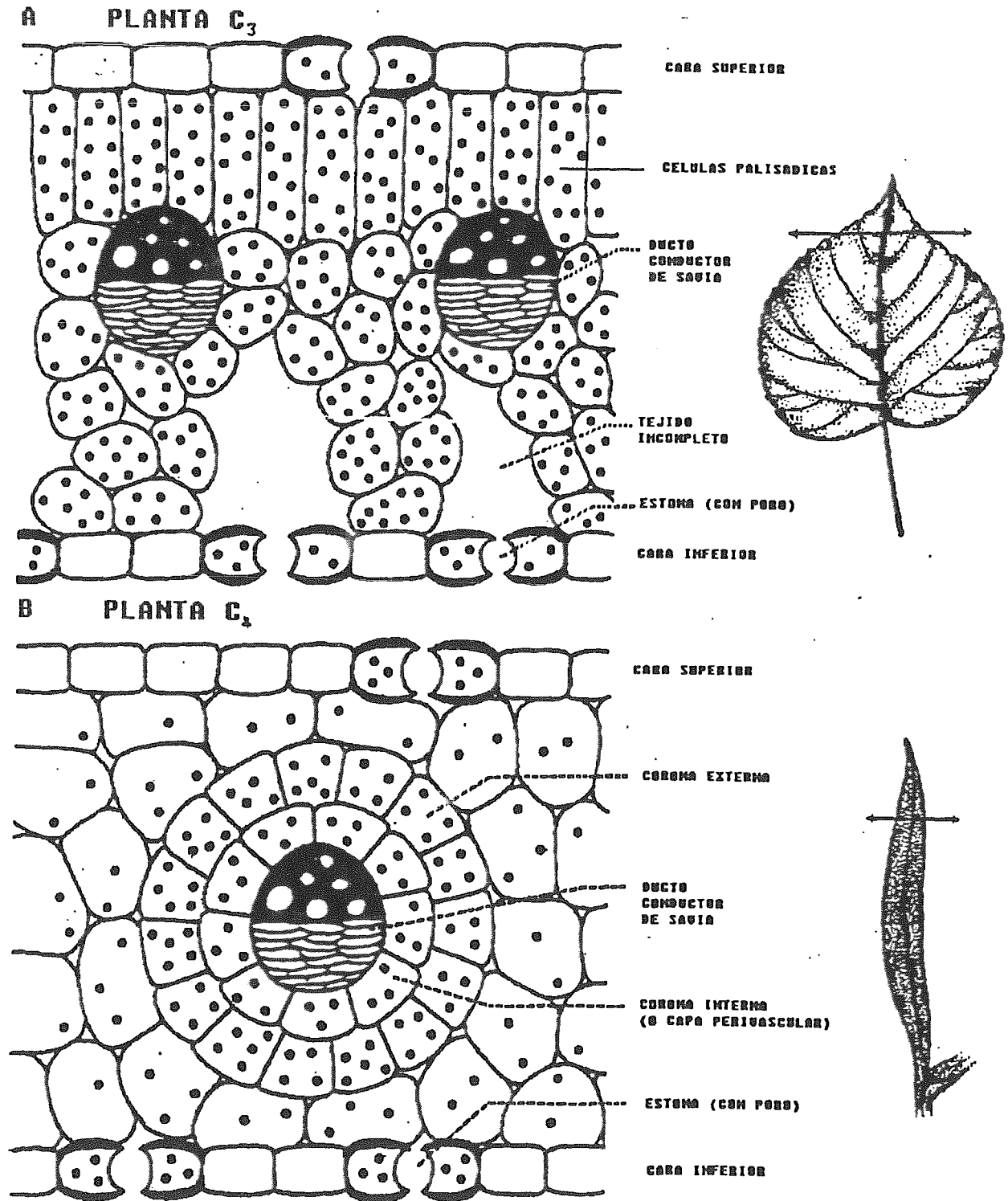
3.14 Inducción fotosintética

Es un hecho bien documentado [14] que las plantas mantenidas en la obscuridad, por un cierto tiempo, no inician el proceso fotosintético a su tasa máxima cuando la luz incide de nuevo sobre ellas.

Existe un tiempo de retraso hasta que alcanzan el máximo del proceso. A este fenómeno se le conoce como *Inducción fotosintética*. Se discute que esto se debe a dos hechos:

- a. El ciclo de Calvin se comporta de un modo autocatalítico, esto es, cuando la planta queda a oscuras los niveles de RuBP caen. Luego, al ser iluminada la planta ésta no puede cumplir los requerimientos que le impone la cantidad de luz

Figura 3.2 Corte transversal de hojas de plantas C_3 y C_4 . Ref [13]



que incide sobre ella para fijar cantidades de CO_2 de acuerdo con la cantidad de H_2O disociada. Así, el ciclo de Calvin tiende a generar RuBP hasta una concentración tal que se pueda fijar el suficiente CO_2 acorde a la cantidad de luz que le llega a la planta.

b. La enzima RubisCO tiene un proceso de activación luminosa. Se ha observado que está relacionada con los cambios en concentración de Mg^{++} en los cloroplastos bajo iluminación, lo cual se supone que induce cambios estructurales en la enzima. Este fenómeno nos permite el estudio a tiempo real *in vivo* e *in situ* de la fotosíntesis utilizando la técnica OPC. Para ésto las plantas se mantienen en una caja oscura por un cierto tiempo antes de realizar el experimento. Además, otro fenómeno muy estudiado es la fotoinhibición. Este proceso no se ha sido comprendido completamente. Consiste en la suspensión repentina del proceso de fotosíntesis cuando un haz de luz muy intenso incide sobre una hoja, o sea, cuando la absorción de energía luminosa a través del aparato pigmentario excede en grado máximo el consumo energético de las reacciones fotosintéticas.

3.15 Mecanismo estomatal.

Los estomas, en las plantas, están formados por un arreglo de células como se indica en la Figura 3.3.

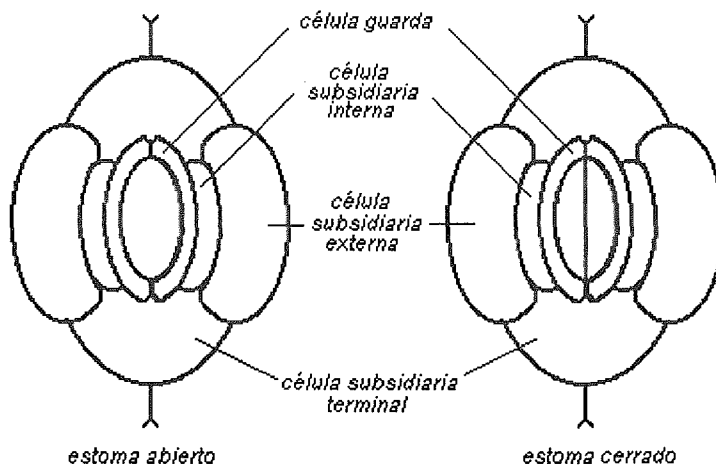


Figura 3.3.. Estructura de un estoma y sus formas abierta y cerrada.

Ahí, las "células guarda" son las responsables de la apertura y cierre del estoma. Cuando estas células absorben agua, la hinchazón producida hace que se forme un orificio entre ambas células, permitiendo el intercambio de gases de la hoja con el

medio externo. La razón más importante para que la apertura suceda es una disminución en los niveles de CO₂ dentro de la hoja. No obstante, existen varios factores que provocan el cierre de los estomas. Entre estos se encuentran altas concentraciones de CO₂ dentro de la hoja, una diferencia entre el contenido de vapor del aire y aquel de los espacios intercelulares que exceda un cierto nivel crítico, una deficiencia de agua dentro de la hoja (incremento en el estrés hídrico), altas temperaturas (30 a 35 °C), etc.

Ahora, la absorción de agua en las células guarda, que provoca la apertura del sistema, es debida a la migración de K⁺ hacia las células guarda, lo cual provoca una diferencia de presión osmótica entre las células guarda y las "células subsidiarias". La migración en el sentido contrario hace que el estoma se cierre. También se ha observado que, cuando existe estrés hídrico en la hoja o en la raíz de la planta, se produce ácido *abscísico*, el cual provoca la cerradura de los estomas. En resumen, se cree que existen al menos dos ciclos de retroalimentación que controlan la apertura y cierre de los estomas. Cuando el CO₂ decrece en los espacios intercelulares de la hoja y también en las células guarda, el K⁺ se mueve hacia las células guarda y provoca la apertura estomatal, permitiendo al CO₂ difundirse dentro de la hoja, completando así el primer ciclo.

Esto, junto con la luz, satisface los requerimientos para la fotosíntesis, pero, también provoca *transpiración*. Si se genera estrés de agua a causa de la transpiración, el ácido abscísico aparece, cerrando los estomas y completando así el segundo ciclo. Los dos ciclos interactúan: el grado de respuesta estomatal al ácido abscísico depende de la concentración de CO₂ en las células guarda, y la respuesta al CO₂ depende del ácido abscísico. Un ciclo de retroalimentación provee CO₂ para la fotosíntesis, el otro protege contra la pérdida excesiva de agua.

3.15 Importancia de la micorriza.

Desde que se inicia el desarrollo de una planta en un medio natural, fundamentalmente el suelo, tienen lugar un conjunto de interacciones entre la planta y las poblaciones microbianas del medio [15]. La repercusión de los microorganismos patógenos o simbioses en la vida de la planta es un objetivo de gran importancia. Tal interés deriva en que los microorganismos ejercen acciones para la planta que ésta no puede efectuar por sí sola (o las realiza con dificultad). Los dos ejemplos más representativos de esta simbiosis son las implicadas en la *fijación de nitrógeno* y las *micorrizas*.

La inmensa mayoría de las plantas que crecen sobre la corteza terrestre viven asociadas, en forma de simbiosis mutua, con ciertos hongos del suelo dando lugar a las llamadas micorrizas (hongo-raíz). El hongo coloniza biotróficamente la corteza de la raíz, llegando a ser parte integrante de dicho órgano, en el que se

desarrolla un *micelio* extramatricial que, a modo de sistema radical altamente efectivo, ayuda a la planta a adquirir nutrientes del suelo. Se conoce que las micorrizas juegan un papel clave en la supervivencia de las plantas y en reciclaje de nutrientes en el ecosistema, así como también contribuyen a la optimización fisiológica de la planta mediante acciones, fundamentalmente basadas en el aporte de nutrientes minerales. Por ello, las micorrizas son críticas en suelos de baja fertilidad y provocan la llamada "compensación fotosintética" que se manifiesta en incrementos del área foliar específica, en un aumento de la tasa fotosintética y, en suma, la planta desarrolla adaptaciones para soportar a sus simbioses mutualistas.

3.16 Referencias.

- [1] Fred W. Billmeyer Jr., *Textbook of Polymer Science*, Third Edition, Wiley, New York (1984).
- [2] ASTM. *Annual Book of ASTM Standards, Section 8- Plastics*, Philadelphia, Pennsylvania, (1983).
- [3] Fred W. Billmeyer Jr., and Max Salzmann, *Principles of Color Technology* 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (1981).
- [4] R. A. Fava, *Methods of experimental physics, Polymers: physical properties*, **16**, part C, Academic Press.
- [5] Mark E., Bikales W., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed., (1992).
- [6] L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc. (1992).
- [7] Y.C. Wang and M. A. Winnik, *Macromolecules*, **23**, 4731, (1990).
- [8] A. Tórrres-Filho, L. F. Perondi, and L. C. M. Miranda, *Photoacoustic monitoring of adhesive curing*, *J. Appl. Sci.*, **35**, 103-114 (1988).
- [9] N. F. Leite, N. Cella, and H. Vargas, *Photoacoustic measurement of thermal diffusivity of polymer foils*, **61** (8) (1987).
- [10] A. Rosencwaig and Allen Gersho, *Theory of the photoacoustic effect with solids*, *J. Appl. Phys.*, **47** (1) (1976).
- [11] A. L. Lehninger, *Bioquímica*, Cap 22; De. Omega, Barcelona.
- [12] P. Mathis y A. W. Rutherford, *Mundo Científico* **14**, 240.
- [13] C. R. Somerville y S. C. Somerville, *La Recherchè* **15**, 490 (1984).
- [14] D. A. Walker, *New. Phytol.*, **72**, 209 (1973)
- [15] J. M. Barea, *Micorrizas vesiculo-arbusculares*, *Microbiología, Manuales Universitarios*, Universidad de Sevilla, Sevilla (España), 1990.

CAPITULO 4

Preparación de muestras y montajes experimentales.

4.1. Introducción.

En este capítulo se describen los arreglos experimentales utilizados para realizar nuestro trabajo, así como los tipos de muestras y formas de preparación del material:

- En 4.2 se presenta el montaje experimental utilizado en las mediciones de difusividad térmica, para polímeros y se explica la forma en que se realiza la determinación de la difusividad térmica, a través de los datos experimentales.
- En 4.3 se describen tanto las generalidades de la teoría así como el montaje para las mediciones de calor específico por unidad de volumen y conductividad térmica, de sólidos.
- En 4.4 se describen tanto las generalidades de la teoría así como el montaje para las mediciones de calor específico por unidad de volumen y conductividad térmica, de líquidos.
- En 4.5 se describe el uso de la celda fotoacústica de dos haces.
- En 4.6 se muestra el esquema experimental de la celda fotoacústica de temperatura variable.
- En 4.7 se describe el sistema desarrollado para determinar cambios de fase de primer orden, en algunos materiales.
- En 4.8 se indican las referencias más importantes relacionadas con esta sección.
- En 4.9 Se indica el montaje experimental para la captación de O₂
- En 4.10 Se analizan los parámetros experimentales para realizar espectroscopia fotoacústica.
- En 4.11 Se anota la identificación y procedencia de las muestras poliméricas.
- En 4.12 Se indica la procedencia y el tipo de plantas utilizadas.

4.2. Montaje experimental para la determinación de las propiedades térmicas de polímeros.

Difusividad térmica.

Entre las técnicas fotoacústicas actuales la que ha llegado a ser la más versátil es la técnica de la celda fotoacústica abierta (OPC por las siglas en inglés Open Photoacoustic Cell). Esta técnica hace uso de la cámara frontal de aire del micrófono mismo, como la cámara de gas usual de una celda fotoacústica cerrada, como se aprecia en la Figura 2.3 del Capítulo 2.

La figura 4.1 es un esquema del arreglo experimental, utilizado en las mediciones de difusividad térmica.

En la investigación seguida para encontrar α de polímeros, como se mencionó en el Capítulo 2, se tuvieron en cuenta los siguientes factores o consideraciones físicas:

- se asume que la muestra es ópticamente opaca a la luz incidente y que el flujo de calor, hacia el gas que rodea la muestra, es ignorable.
- la condición de total opacidad supone la absorción completa de la radiación por la superficie de la muestra.

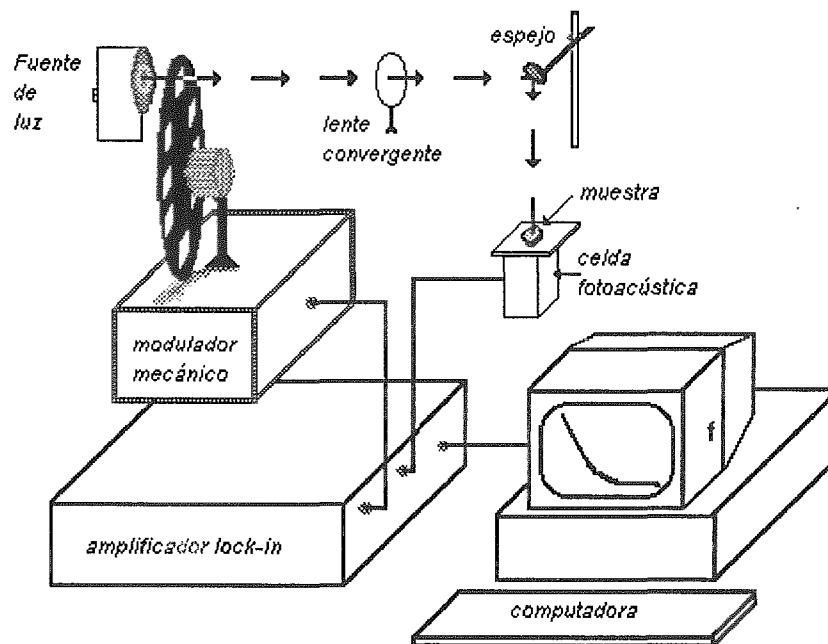


Figura 4.1. Esquema del arreglo experimental en mediciones de difusividad térmica.

Montaje para las mediciones de difusividad térmica.

El arreglo experimental mostrado en la Figura 4.1., es una técnica desarrollada en 1989 por [1, 2]. El equipo utilizado consta de los siguientes implementos:

- lámpara Oriol, de tungsteno de luz blanca, de 250W, modelo 60020.
- diafragma fijo de latón
- modulador mecánico Stanford Research System Inc. Modelo SR540
- lente convergente, distancia focal 8cm.

- espejo de aluminio de primera superficie.
- celda fotoacústica abierta.
- lock-in Stanford Research System, modelo SR850
- Computadora Acer-486, con tarjeta de adquisición de datos IEEE-488.

La radiación proveniente de la lámpara, después de atravesar el diafragma y el obturador mecánico, se focaliza con ayuda de la lente convergente que concentra el haz en un diámetro aproximado de 3mm y, con el espejo de aluminio, se realiza la iluminación de la muestra, la cual se encuentra colocada en la celda fotoacústica abierta. La lectura de los datos y el barrido en frecuencia del modulador mecánico, se realizan de manera automatizada, a través de la computadora con la tarjeta de adquisición IEEE-488 y a través de programas en Fortran que utilizan bibliotecas de IMSL, o alternativamente, paquetes comerciales para realizar los ajustes requeridos.

La colocación de la muestra en la celda se realiza con grasa de vacío (siliconekTM) y el voltaje de salida del micrófono se mide con un lock-in sintonizado a la frecuencia de modulación de la luz utilizada.

Determinación de la difusividad térmica mediante el efecto fotoacústico.

La difusividad térmica α , es la cantidad que mide la razón de difusión de calor en un material. Además de su importancia intrínseca, su determinación proporciona el valor de la conductividad térmica κ , si se conoce la densidad del material ρ y el calor específico a presión constante c_p , ya que entre estas magnitudes existe la relación

$$\alpha = \kappa / \rho c \quad (4.1)$$

La importancia de determinar la difusividad térmica está, en que, al igual que el coeficiente de absorción óptico, es un parámetro físico característico de cada material. Esto se puede apreciar por los valores tabulados de α presentados por Touloukian *et al* [3], para un amplio rango de materiales tales como metales, semiconductores, minerales, alimentos, especies biológicas, polímeros, etc. La técnica fotoacústica permite obtener de manera muy precisa los valores de difusividad térmica. Para ésto se sigue un procedimiento de análisis de los datos experimentales. Los datos de la señal fotoacústica se registran en amplitud y fase, como función de la frecuencia de modulación f , de la radiación utilizada. A partir de estos datos se ve el comportamiento de la amplitud de la señal en función de f , para identificar los intervalos de frecuencia en donde cada mecanismo de generación de la señal fotoacústica es dominante. Durante estas investigaciones, se trabajó en la región donde la muestra es térmicamente gruesa y en donde los mecanismos dominantes son:

- a) el mecanismo de difusión de calor y
- b) la flexión termoelástica.

Para la configuración de la OPC, el modelo de difusión de R&G[1,8] predice que la señal fotoacústica para una muestra térmicamente gruesa está dada por:

$$S_T \approx \frac{1}{f} e^{-a_s \sqrt{f}} \quad (4.2)$$

donde $a_s = (\pi l^2 / \alpha_s)^{1/2}$, y $\alpha_s = \pi (l_s / a_s)^2$. Esta expresión muestra que, en este régimen la señal decae exponencialmente con \sqrt{f} , así en este régimen es posible realizar un ajuste a los datos experimentales de la amplitud de la señal con la Ec. (4.2) para obtener el parámetro α_s y de ahí determinar el valor de la difusividad térmica.

Dependencia de la señal y la fase en función de la frecuencia de modulación, en el régimen termoelástico.

Cuando el material presenta el efecto termoelástico como mecanismo dominante en la generación de la señal fotoacústica, la difusividad térmica se puede determinar analizando el comportamiento de la fase de la señal, tanto para incidencia delantera como para incidencia trasera [4,5,6].

Para muestras térmicamente gruesas en las que podría dominar el efecto termoelástico, la teoría predice que las fases tienen la forma dada por las ecuaciones:

$$\phi_D = -\frac{\pi}{2} + \arctan\left[\frac{1}{z-1}\right] \quad (4.3)$$

$$\phi_T = \frac{\pi}{2} + \arctan\left[\frac{1}{z-1}\right] \quad (4.4)$$

donde $z = \alpha_s \sqrt{f} = l_s \sqrt{\pi f / \alpha}$.

De esta manera, en la región de frecuencias relativamente altas (>200Hz) donde este mecanismo es dominante, la difusividad térmica de la muestra se obtiene realizando un ajuste de los datos experimentales a la Ec. (4.4), en la configuración de incidencia trasera[1]. En estas mediciones, cuando la muestra es transparente, colocamos una hoja de aluminio sobre la muestra, para cumplir con el requerimiento de cuerpo opaco y absorción superficial implícitos en la Ec. (4.4).

4.3. Medición de la capacidad calorífica por unidad de volumen.

Capacidad Calorífica por unidad de volumen de sólidos

En esta sección se describe la técnica y los dispositivos para determinar el valor de la capacidad calorífica por unidad de volumen de sólidos y en nuestro caso particular de un cierto tipo de polímeros.

La determinación de la capacidad calorífica por unidad de volumen ρc es de suma importancia en el análisis de propiedades físicas de un material. Esta es una medida hecha mediante el método de elevación continua de temperatura a través de iluminación constante. Utilizando técnicas de espectroscopia fotoacústica se determina el valor de la Difusividad Térmica y así obtener todas las propiedades térmicas de un sólido.

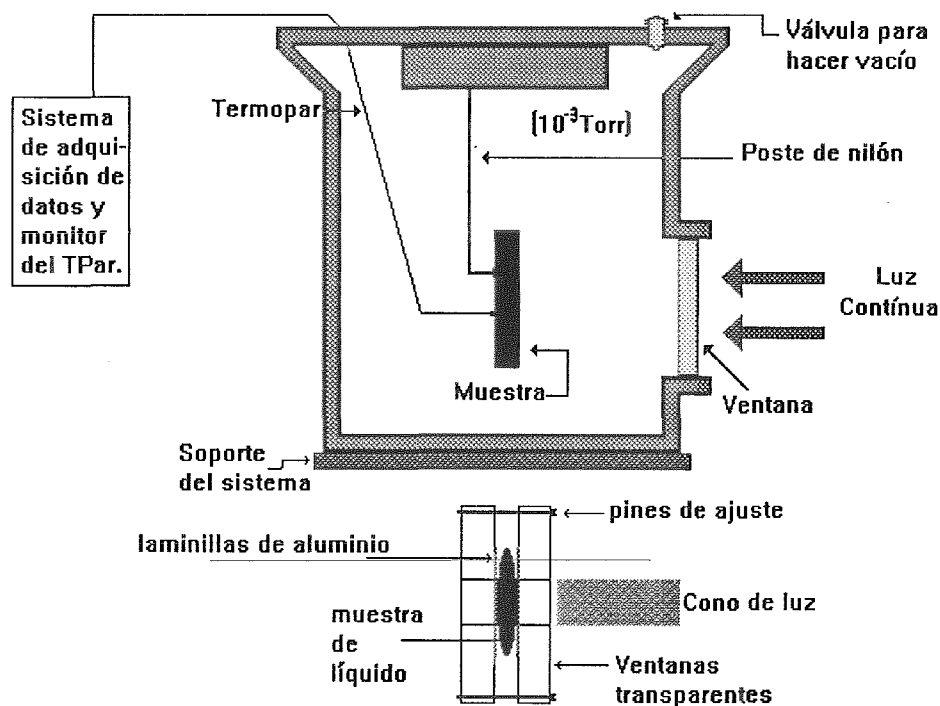
En este trabajo se describe un método para encontrar el valor de la capacidad calorífica por unidad de volumen de algunos polímeros, que es un eslabón de gran importancia en la cadena de caracterización térmica de un material. Otras propiedades térmicas, así como también las propiedades ópticas de un material, pueden obtenerse utilizando técnicas espectroscópicas apropiadas.

El calor específico c de una sustancia a una temperatura T está definido como (dQ/dT) , donde dQ es la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de la unidad de masa de la sustancia, a través de un pequeño rango de temperatura desde T hasta $T + \delta T$. Algunos autores registran a c como capacidad calorífica, o capacidad calorífica por unidad de masa, de la sustancia y definen el calor específico de una sustancia como la razón de su capacidad calorífica de una sustancia a la del agua. Esto depende tanto de la temperatura como del modo asumido de calentamiento, el cual se toma aquí como un esfuerzo constante, conocido como de elevación continua de temperatura [4].

Es un hecho experimental que, para la misma ΔT , la relación $\Delta Q = c \Delta T$ [5] es distinta para diferentes formas de calentamiento del sistema. Presentamos aquí un dispositivo, que se describe en la Figura 4.2., para la medición de la capacidad calorífica por unidad de volumen de materiales sólidos, utilizando la técnica de aumento de temperatura de la muestra sometida a una iluminación continua. El arreglo esquemático de la Figura 4.2., muestra el dispositivo experimental con el cual se determinaron las mediciones de la capacidad calorífica por unidad de volumen de los polímeros estudiados y se indica el mecanismo adicional con el cual se realizan las determinaciones de ρc , en líquidos.

Preferiblemente las muestras deben cortarse de manera que tengan una geometría regular, es decir, en forma de círculo o cuadrado y tener dimensiones apropiadas.

Se han tomado muestras poliméricas (no absorbentes o porosas) de aproximadamente $200\mu\text{m}$ de espesor y de un ancho de 1cm. , cubiertas de una fina capa de pintura negra mate. Esta disposición permite utilizar la ecuación termodinámica unidimensional de flujo de calor en función del tiempo y ajustarla a las condiciones de radiación de un cuerpo negro.



Sistema para la medición de P_c de sólidos y líquidos

Figura 4.2. Dispositivo experimental con el cual se realizan las mediciones de Capacidad calorífica por unidad de volumen, de sólidos y líquidos.

La muestra se suspende de un soporte en el interior de un recipiente, y se aísla de cualquier contacto térmico con las paredes del mismo. Utilizando el efecto Seebeck, se fija un termopar con pasta térmica a la cara posterior de la muestra finamente en contacto. La cara anterior es iluminada con un haz perpendicular de luz policromática (lámpara de tungsteno de 250W), a través de una ventana transparente. El termopar es de Cobre-Constantan y está conectado a un monitor Stanford Research System SR630, el cual registra y transmite los cambios de temperatura en función del tiempo al sistema de adquisición de datos, con una tarjeta de adquisición RS232.

El recipiente es cilíndrico y está construido en acero de alta resistencia que permite, una vez instalada la muestra, ejercer una despresurización de aproximadamente 10^{-3} Torr., utilizando una bomba mecánica y difusora Welch Mod. 1402 y la presión es medida por un manómetro Veeco Ins. Inc. TG-70. La ausencia de gases garantiza que no habrá pérdidas de calor por convección ni reflexión en el interior y que la pérdida de calor se debe solamente a la radiación emitida.

Consideramos que el sólido es homogéneo e isotrópico y que el flujo de calor f , en dirección perpendicular al área en contacto con la luz, varía continuamente de un punto a otro a lo largo de la muestra.

Supongamos un cilindro de longitud ξ y área A.

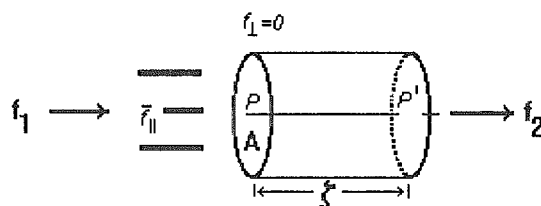


Figura 4.3. Modelo representativo del flujo continuo de calor, en un cuerpo delgado de espesor ξ .

$f_1 A$ y $f_2 A$ son las relaciones de flujo por unidad de tiempo a través de las superficies del plano del cilindro, en P y P'. El flujo en dirección normal al eje del cilindro es ignorado. Entonces la relación de flujo, que atraviesa este cilindro, es $A(f_1 - f_2)$.

Si T es la temperatura promedio en el cilindro, ξ la distancia entre los planos, ρ la densidad promedio y c el calor específico del material, entonces la razón a la cual el cilindro gana calor es: $\rho c A \xi (\partial T / \partial t)$ entonces $f_1 - f_2 = \rho c \xi (\partial T / \partial t)$.

A medida que la distancia se hace pequeña $\xi \rightarrow 0$, entonces la expresión de la derecha tiende por lo tanto a cero y de aquí $f_1 = f_2$. Esto nos permite asegurar que el flujo es continuo en la superficie de separación de las dos caras.

Considerando la muestra como un "cuerpo negro" la potencia efectiva suministrada a la muestra, en función del tiempo, está dada por

$$(dQ/dt) = P_o - L. \quad (4.5)$$

P_o , potencia incidente.

L, potencia perdida por radiación,

$$L = A \epsilon \sigma (T^4 - T_o^4) \quad (4.6)$$

A, área total de la muestra = $2a + 2\pi r l \cong 2a$.

a, área de una cara
 l, espesor de la muestra
 r, radio de la muestra
 σ , constante de Stefan-Boltzmann = 5.67×10^{-12} (W/cm² K⁴)
 ε , emisividad ($\cong 1$)
 T, temperatura de la muestra
 T₀, temperatura del ambiente.

Para una rápida variación de temperatura $T=T_0+\Delta T$ y, considerando el límite en que $\Delta T \ll T_0$, se tiene :

$$T_0^4 = (T_0 + \Delta T)^4 = T_0^4 + 4T_0^3\Delta T + 6T_0^2\Delta T^2 + 4T_0\Delta T^3 + \Delta T^4 \quad (4.7)$$

En esta expresión sólo se tienen en cuenta los dos primeros términos:

$$T_0^4 = (T_0 + \Delta T)^4 = T_0^4 + 4T_0^3\Delta T \quad (4.8)$$

por lo que

$$L \cong 4\varepsilon\sigma T_0^3 \Delta T = \eta\Delta T \quad (4.9)$$

donde $4\varepsilon\sigma T_0^3 = \eta$.

Podemos expresar:

$$(dQ / dt) = V\rho c (d \Delta T / dt)$$

V, volumen de la muestra.

ρ , densidad de la muestra.

c, calor específico de la muestra, y, obtener entonces,

$$V\rho c \frac{d\Delta T}{dt} + \eta \Delta T = P_0 \quad (4.10)$$

que es una ecuación diferencial con solución:

$$\Delta T(t) = (P_0 / \eta) (1 - \exp(-\frac{t}{\tau_s})) \quad (4.11)$$

Para la condición inicial $\Delta T(0) = 0$ y

$$\tau_s = \frac{l\rho c}{8 \varepsilon\sigma T_0^3} \quad (4.12)$$

La capacidad térmica por unidad de volumen (ρc), se obtiene, midiendo la subida de temperatura en función del tiempo y ajustando los datos según la Ec (4.11).

Calculado el parámetro τ_s , se puede obtener (ρc) por medio de la Ecuación (4.12).

Una vez que se logren condiciones de estabilización térmica de la muestra, lo cual aparece cuando $L=P$, e indica que la muestra está "saturada", se interrumpe el paso de luz y se programa la toma de datos para el descenso de temperatura.

En la Ec. (4.11) el primer término del lado derecho se cancela, y subsiste el segundo

$$\Delta T(t) = (P_o / \eta) \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) \quad (4.13)$$

donde (P_o / η) es la variación máxima de temperatura.

Con la disposición experimental anterior se han calculado los valores de la capacidad calorífica por unidad de volumen de las muestras que aparecen en la Tabla (5.3), del Capítulo 5. Aquí se indica el tipo de material, el espesor de la muestra, los valores de ρc y los de conductividad y difusividad térmica correspondientes. La determinación del valor ρc , contribuye a complementar la información sobre otros parámetros térmicos. Una caracterización completa de los mismos comprende hallar la **conductividad térmica** κ y la **difusividad térmica** α , relacionados por la ecuación $\alpha = \kappa / \rho c$. Con base en estos valores se encuentra también la **efusividad térmica**, dada por $\sqrt{\kappa \rho c}$ y la **inercia térmica** $\kappa \rho c$. Todos estos valores son relevantes en procesos que varían con el tiempo, de calentamiento y enfriamiento de superficies y en transporte de calor, en cuerpos compuestos de capas o de estructura laminar.

4.4 Capacidad calorífica por unidad de volumen de líquidos.

La gran versatilidad que ofrece la configuración de Celda Fotoacústica Abierta (OPC) en la caracterización de muestras, nos permite encontrar el valor de la efusividad térmica de líquidos. La técnica correspondiente reportada en [4] también es de gran importancia para conocer todos los parámetros térmicos de una muestra. La efusividad es el parámetro termofísico relevante para los procesos de calentamiento o enfriamiento de superficies así como en los procesos de ignición y extinción. La efusividad térmica mide esencialmente la impedancia térmica de la muestra, o la habilidad del material para intercambiar calor con su entorno. Utilizando una señal de referencia descrita en [4,5,6] se encuentra que esa señal varía como $f^{-3/2}$ y es proporcional a la relación (α_o / κ_o) ; α_o es la difusividad térmica de un material que sirve como patrón (en este caso aluminio) y κ_o es la conductividad térmica de ese patrón. Colocando el líquido bajo ensayo (en este caso transparente) se obtiene que la señal varía como f^1 y es proporcional a la relación $(\alpha_s / \kappa_s)^{1/2} = E_s^{-1}$. Tomando la relación que existe entre la señal de referencia cuando no hay líquido y la señal cuando tenemos líquido se encuentra

$$I_R = (l_o \rho_o c_o / E_s) \sqrt{\omega}$$

donde l_o , ρ_o , c_o es el espesor, densidad y calor específico del transductor de aluminio, respectivamente. Estas cantidades son bien conocidas y, por tanto, conociendo la pendiente de la relación entre las amplitudes de las señales I_R , se puede determinar E_s .

El método que hemos desarrollado, y que se hace por primera vez en el laboratorio de Espectroscopias Fototérmicas, es útil para determinar las propiedades térmicas de líquidos no solo transparentes sino también de líquidos opacos, por ejemplo, aceites, alcoholes o mezclas líquidas.

Se utiliza todo el sistema requerido en la medición de la capacidad calorífica en sólidos, como se describió en 4.4, pero con un dispositivo que permite el atrapamiento o confinamiento del líquido entre dos láminas de aluminio delgado ($17\mu\text{m}$ de espesor), firmemente ajustadas por una mordaza de plástico transparente y de muy baja conductividad térmica. El volumen del líquido atrapado dentro de este "sandwich" es de aproximadamente 45mm^3 .

Teniendo los antecedentes teóricos descritos en la sección anterior, podemos encontrar la capacidad calorífica por unidad de volumen ρc , del líquido, mediante la técnica de elevación continua de temperatura.

La capacidad calorífica por unidad de volumen está relacionada con la efusividad térmica E_s , por $\rho c = E_s^2 / \kappa$, y la difusividad térmica α , por $\rho c = \kappa / \alpha$.

Utilizando la técnica fotoacústica para encontrar E_s ó α , y, hallando ρc , con el método que hemos desarrollado, podemos calcular todos los parámetros térmicos de una sustancia líquida.

Este método es bien aplicado aún en solventes, los que por su rápida evaporación, no permiten un tiempo de ensayo prolongado en atmósferas abiertas.

Los valores de la capacidad calorífica por unidad de volumen del agua y de otras muestras analizadas se muestran en la Tabla (5.1), Capítulo 5.

4.5. Celda fotoacústica de dos haces.

La técnica de dos haces consiste en monitorear la diferencia de fases entre la señal generada por la incidencia delantera y la fase de la señal generada por la incidencia trasera de luz modulada. Es una combinación simultánea de celda fotoacústica abierta y celda fotoacústica cerrada, como se indica en la Figura 4.4. El arreglo experimental es similar al indicado en la Figura 4.1 pero adiciona un conjunto de espejos que dirigen la luz hacia ambos lados de la muestra[6,7].

Este arreglo es muy conveniente cuando se trabaja en el régimen térmicamente grueso de materiales y con absorción superficial en ambas caras de la muestra, como sucede con polímeros. La técnica se puede aplicar en la determinación de la difusividad térmica tanto de muestras opacas como transparentes.

La dependencia de la frecuencia de modulación con la señal fotoacústica es la forma usual de extraer información respecto a la difusividad térmica del material bajo investigación[8]. Para la configuración de iluminación trasera, esquemáticamente mostrada en la Figura 4.5.a., el modelo de difusión térmica de



Rosencwaig y Hersho predice que la fluctuación de presión p_t en la cámara de aire es

$$p_t = \frac{\gamma P_o I_o (\alpha_g \alpha_s)^{\frac{1}{2}} e^{j(\omega t - \pi/2)}}{2\pi l_g T_o k_s f \operatorname{sh}(l_s \sigma_s)} \quad (4.15)$$

donde γ es la relación de calor específico del aire, $P_o(T_o)$ es la presión ambiental (temperatura), I_o es la intensidad de luz absorbida, f es la frecuencia de modulación y l_i , k_i y α_i son la longitud, conductividad térmica y difusividad térmica del material i , respectivamente.

Aquí, el subíndice i identifica la muestra s y el gas g , respectivamente y $\alpha_i = (1+j)a_i$, es el coeficiente complejo de difusión térmico del material i , $a_i = (\pi f / \alpha_i)^{1/2}$.

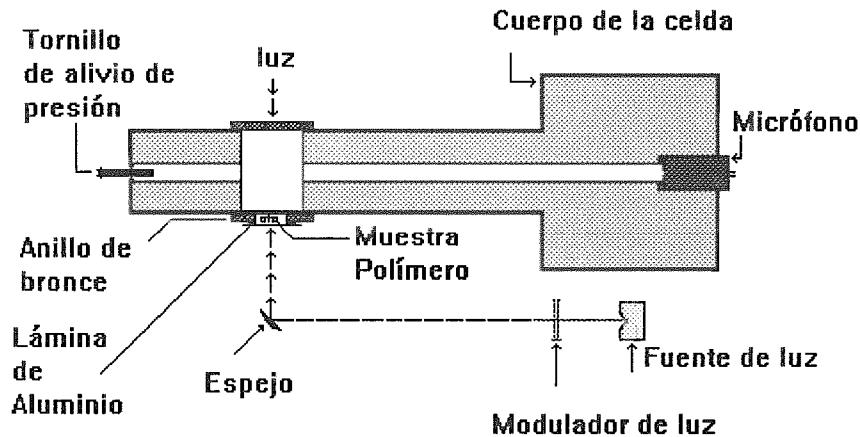


Figura 4.4. Arreglo esquemático para la celda de dos haces para las mediciones de fotoacústica. La muestra llena el agujero en el anillo de bronce de 5mm de diámetro y 45 μm de espesor.

Para llegar a la ecuación (4.15) se ha asumido que la muestra es ópticamente opaca y que el flujo de calor hacia el aire vecino es insignificante. La condición implícita de opacidad óptica es asegurada por la absorbancia de la plaquita delgada de aluminio pegada a la muestra.

Para una muestra térmicamente fina (e.d., $l_s a_s \ll l$), la ecuación (4.15) se reduce a

$$p_t \cong \frac{\gamma P_o I_o (\alpha_g)^{\frac{1}{2}} \alpha_s e^{j(\omega t - 3\pi/4)}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}} T_o l_g l_s k_s f^{\frac{3}{2}}} \quad (4.16)$$

En otras palabras, la amplitud de la señal fotoacústica se disminuye como $f^{-1.5}$ a medida que se incrementa la frecuencia de modulación. En contraste, a altas frecuencias de modulación, de tal modo que la muestra sea térmicamente gruesa (e.d., $l_s \alpha_s \gg l$), se obtiene

$$p_t \cong \frac{\gamma P_o I_o (\alpha_g \alpha_s)^{1/2}}{\pi T_o l_g k_s} \frac{\exp[-l_s (\pi f / \alpha_s)^{1/2}]}{f} \exp^{j(\omega t - \pi/2 - l_s a_s)} \quad (4.17)$$

La ecuación (4.17) significa que, para una muestra térmicamente gruesa, la amplitud de la señal decrece exponencialmente con una frecuencia de modulación como $(1/f)\exp(-af^{1/2})$, donde $a = l_s (\pi/\alpha_s)^{1/2}$, mientras que su fase ϕ_{th} decrece linealmente con $f^{1/2}$, o sea, $\phi_{th} = -\pi/2 - af^{1/2}$.

La difusividad térmica α_s se obtiene por el comportamiento de la alta frecuencia de modulación bien sea de la amplitud de la señal o de su fase.

En el caso de la amplitud de la señal, α_s se obtiene de los datos experimentales ajustada del coeficiente a en el argumento del exponencial $(-af^{1/2})$, mientras que, cuando se utilizan los datos de la fase de la señal, α_s se obtiene de la pendiente de la fase como una función de $f^{1/2}$.

La segunda contribución a la señal fotoacústica viene de la combadura termoelástica de la muestra demostrado por [7] tanto en experimentos de deflexión fototérmica como en fotoacústica convencional.

Este efecto se debe esencialmente al gradiente de temperatura dentro de la muestra a lo largo del eje z , como se muestra esquemáticamente en la Figura 4.5.b.

Debido a la existencia de este gradiente de temperatura paralelo al eje z , la expansión térmica depende de z . Esta dependencia de z del desplazamiento a lo largo de la dirección radial induce un doblamiento de la placa en la dirección z (*efecto tambor*); es decir, la muestra vibrante actúa como un pistón mecánico y de esa forma contribuye a la señal fotoacústica. El aporte de este doblamiento de la muestra está formalmente descrito por el conjunto acoplado de ecuaciones termoelásticas, similarmente al caso de la detección fotoacústica piezoeléctrica [7].

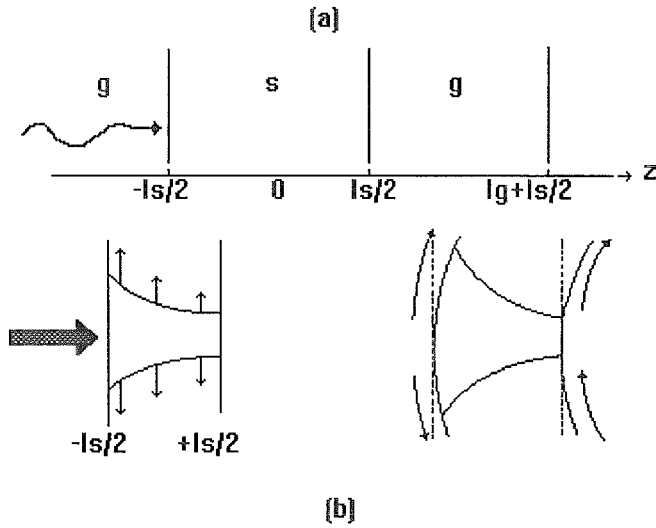


Figura 4.5. (a) Geometría esquemática de la celda fotoacústica; (b) geometría y fuentes de tensión superficial para la contribución del pandeo termoelástico.

La solución de las ecuaciones termoelásticas nos da el desplazamiento de la muestra a lo largo de la dirección z , desde la cual la contribución termoelástica p_{el} a la fluctuación de presión en la cámara fotoacústica es calculada. Se obtiene [5]:

$$p_{el} = \frac{3 \alpha_T R^4}{R_c^2} \frac{\gamma P_o I_o}{l_g k_s} \left[\frac{\text{ch}(l_s \sigma_s) - (l_s \sigma_s / 2) \text{sh}(l_s \sigma_s) - 1}{(l_s \sigma_s)^3 \text{sh}(l_s \sigma_s)} \right] e^{j\omega t} \quad (4.18)$$

donde α_T y R son el coeficiente de expansión lineal térmica y el radio de la muestra, y R_c es el radio de la cámara fotoacústica.

Se sigue de la Ec. (4.18) que, para una muestra térmicamente delgada ($l_s \sigma_s \ll 1$) la contribución termoelástica a la señal fotoacústica se reduce a

$$p_{el} \cong \frac{\alpha_T R^4}{8 R_c^2} \frac{\gamma P_o I_o}{l_g k_s} e^{j(\omega t + \pi)} \quad (4.19)$$

En otras palabras, la señal fotoacústica llega a ser independiente de la frecuencia de modulación mientras que su fase ϕ_l se aproxima a 180° .

En contraste, para una muestra térmicamente gruesa se tiene:

$$p_{el} = \frac{3 \alpha_T R^4 \gamma P_o I_o \alpha_s}{4 \pi R_c^2 l_s^2 l_g k_s f} \left[\left(1 - \frac{1}{x}\right) + \frac{1}{x^2} \right]^{1/2} e^{j[\omega t + (\pi/2) + \phi]} \quad (4.20)$$

donde $x = l_s \alpha_s = l_s (\pi f / \alpha_s)^{1/2}$ y

$$\tan \phi = 1/(x-1) \quad (4.21)$$

Las ecuaciones (4.20) y (4.21) significan que la contribución termoelástica, a altas frecuencias de modulación, tales que $x \gg 1$, varía como f^{-1} y su fase ϕ_{el} se aproxima a 90° como

$$\phi_{el} \cong \pi/2 + \arctan [1/(x-1)] \quad (4.22)$$

Así, si la contribución termoelástica es dominante, la difusividad térmica puede ser evaluada de la frecuencia de modulación dependiendo bien sea de la amplitud de la señal [Ec. (4.18)] o de su fase. Se puede utilizar la Ec. (4.20) para analizar las propiedades térmicas del sistema polimérico. De acuerdo con ello, la señal medida S puede ser escrita como

$$S = AF(x) \quad (4.23)$$

Donde A es el producto de la respuesta del micrófono y es el factor enfrente del paréntesis en la Ec. (4.18) y $F(x)$ es el módulo del paréntesis en la misma ecuación. La función $F(x)$, con $x = \alpha f^{1/2}$ con $\alpha = l_s (\pi f / \alpha_s)^{1/2}$, da la dependencia de la frecuencia de la señal observada y depende solamente de la difusividad térmica. En contraste, la constante A , aparte de los factores geométricos, intensidad de la luz, etc., depende de la relación entre el coeficiente de expansión térmica α_T y la conductividad térmica de la muestra, por ejemplo, $A \sim \alpha_T / k$. Por tanto se tienen dos parámetros de ajuste, A y α , para describir el monitoreo fotoacústico de evolución de, digamos, un proceso de envejecimiento de un polímero. Ajustando estos dos parámetros en la frecuencia de modulación de los datos de la señal fotoacústica, se encuentra el tiempo de evolución de la difusividad térmica α y α_T / k .

4.6. Celda fotoacústica de temperatura variable.

Utilización del efecto fotoacústico para la detección y seguimiento de las transiciones de fase.

En esta parte presentamos los resultados experimentales obtenidos con la Celda fotoacústica de temperatura variable, denominada así considerando que este sistema puede, bajo calentamiento, realizar las determinaciones de algunos parámetros térmicos a temperaturas por arriba de la temperatura del Laboratorio. Con este sistema hemos determinado también los valores de la temperatura correspondientes a un cambio de fase de primer orden, de sólido a líquido. Ver figura 4.6.

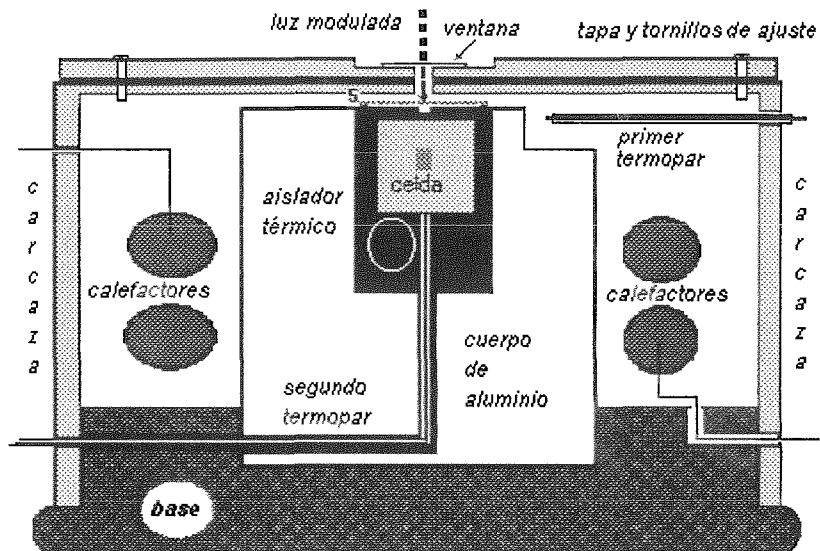


Figura 4.6. Corte transversal de la Celda fotoacústica de temperatura variable utilizada para variar la temperatura de las muestras bajo análisis.

Si se coloca un sólido o un líquido en la celda fotoacústica y se calienta periódicamente bajo la influencia de un flujo de luz de intensidad modulada, se generan cambios de presión en el gas, dentro de la celda y se genera una señal acústica.

La amplitud de esa señal acústica y su relación de fase con la señal de la luz modulada incidente depende, entre otras cosas, de la difusividad térmica de la muestra y podría, por tanto, ser sensitiva a cualquier proceso termodinámico que ocurra en el sistema. Tales procesos pueden ser, por ejemplo, una transición de fase de primer orden.

En la presente sección reportamos resultados preliminares en el cambio de la señal fotoacústica en la transición sólido-líquido del galio, y de otras sustancias descritas en la Tabla (5.2).

4.7. Descripción del experimento para determinar cambios de fase.

Las medidas obtenidas del EFA se llevaron a cabo con un arreglo no-dispersivo similar al descrito por [7,11,12]. El soporte de la muestra de la celda FA fue modificada para permitir una variación de la temperatura de la celda dentro de un rango de temperaturas de 0 y 110 °C. La temperatura de la muestra es registrada por un termopar de Cobre-Constantan colocado en contacto con la muestra, en el fondo de la celda.

La señal es detectada por un micrófono de electreto (cuyas características ya son conocidas), seguido de un preamplificador y un Lockin, modelo 5209 EG&G.

Todas las mediciones se realizaron mediante el cambio continuo de temperatura.

La amplitud S de la señal fotoacústica es grabada como una función de tiempo y como una función de temperatura.

Con el fin de reproducir los resultados en pruebas de transiciones de fase de algunos materiales, mediante la utilización de la espectroscopia fotoacústica, se elaboró el diseño y la construcción de una celda fotoacústica que hemos denominado Cavidad Fotoacústica de Temperatura Variable, la cual se muestra en la Figura (4.6).

Comparando nuestros resultados con los obtenidos por [19], se pueden observar en este reporte dos importantes características:

Primero, la amplitud y el ángulo de fase son diferentes en la fase líquida y sólida y ellos no dependen tanto de la temperatura T_f .

Segundo, en T_f se observa una modificación original de ambos S y F pero solamente cuando la transición de primer orden se acerca desde las más bajas temperaturas.

El cambio brusco de la señal FA durante el proceso de fusión únicamente puede ser explicado como una función de la temperatura, debido a un gradiente de temperatura que existía entre la muestra y el sensor de temperatura.

El comportamiento algo diferente de la señal FA mediante calentamiento del observado mediante el enfriamiento puede ser explicado desde un punto de vista termodinámico.

Se puede explicar este comportamiento de la señal desde el punto de vista termodinámico: durante la fusión de la muestra todo el calor disponible es absorbido en este proceso, es decir, la muestra actúa como un resumidero de calor para aquellos pulsos de calor que resultan de la disipación de la energía de la radiación absorbida por el Galio. Ver Figura (4.7).

La Figura (4.7) muestra la variación de la temperatura de la señal fotoacústica del galio, de acuerdo con nuestras mediciones, en la región alrededor de la temperatura de fusión. (Reportado: $T_f = 29.8 \text{ }^\circ\text{C}$ [13]).

No se transmite ninguna energía térmica periódica desde la muestra al gas circundante durante el proceso de fusión y, como consecuencia de ello, se produce un colapso de la amplitud de la señal.

Esperamos observar también un cambio en el ángulo de fase, el cual complementará la información obtenida. Esto se dará más adelante, en el transcurso de la investigación, una vez que hayamos optimizado el programa operativo computacional.

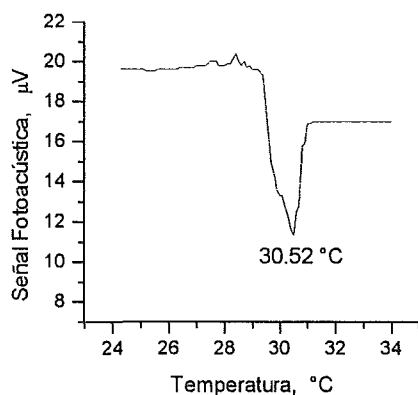


Figura 4.7. Gráfico que muestra la temperatura de transición de fase del Galio.

Por otra parte, el calor latente que se libera libremente en el punto de recristalización puede ser considerado como una señal DC superimpuesta, durante el tiempo de flujo de calor modulado y no afecta sensiblemente la señal FA.

El galio pertenece a aquellos casos favorables donde la señal FA se produce por el sistema que sobrelleva la transición de fase. Si el material bajo investigación es transparente, en la región de longitud de onda accesible, las transiciones de fase pueden ser examinados pero con ayuda de probadores FA, tales como pequeñas partículas de carbón, que están en contacto térmico con el material circunvecino.

Esta forma se hizo mezclando partículas muy finas de carbón vegetal revueltas con agua y luego un pequeño pedazo se sometió a congelación para encontrar la temperatura del cambio de fase del hielo → agua.

Los ejemplos presentados en esta sección muestran que el proceso endotérmico puede fácilmente ser detectado con el efecto FA. Como la EFA prueba solamente la región superficial de la muestra la aplicación de la EFA a estudios de transiciones de fase constituiría una técnica útil complementaria junto a los métodos calorimétricos comunes.

En la Tabla (5.5) se registran otros tipos de muestras y las temperaturas de transición de fase de primer orden, correspondientes, durante el primer proceso de ensayo de la nueva celda.

La utilización de esta celda en pruebas de detección de valores de temperatura de transiciones de fase y determinación de parámetros térmicos será muy útil dentro de rangos de temperatura moderados, especialmente para materiales biológicos.

4.8 Referencias.

- [1] M. V. Marquezini, N. Cella, A.M. Manzanares, H. Vargas and L. C. M. Miranda, *Meas. Sci. Technol.*, **2** (1991) 396-401.
- [2] A.C. Bento, M. M. F. Aguiar, H. Vargas, M. da Silva, Y. N. Bandeira, and L. C. M. Miranda, *Appl. Phys. B*, **48**, 269 (1989).
- [3] I. S. Touloukian, *Thermophysical Properties of Matter*, New York: Plenum (1973)
- [4] J. A. Balderas López, D. Acosta Avalos, J. J. Alvarado Gil, O. Zelaya Angel, F. Sanchez Sinencio, C. Falconi, A. Cruz-Orea, and H. Vargas, *Photoacoustic measurements of transparent liquid samples: thermal effusivity*, *Meas. Sci. Tech.*, **6**, (1995) 1163-1168.
- [5] J. A. Balderas López, et al, *Photoacoustic thermal characterization of wood*, *Forest Products Journal*, April 1996.
- [6] J. J. Alvarado Gil, et al, *Thermal properties of CdTe*, *J. Appl. Phys.*, **76** (11), 7217-7220.
- [7] J. L. Lucio, et al, *On the thermal properties of a two-layer system*, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **149**.
- [8] A. Rosencwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*, Wiley, New York, 1980.
- [9] R. Florian, J. Pelzl. M. Rosenberg, H. Vargas, R. Wernhardt, *Photoacoustic Detection of Phase Transitions*, *Phys. Stat. Sol A* , **48**, K35 (1978).
- [10] Daniel Acosta-Avalos, J. J. Alvarado-Gil, H. Vargas, J. D. Hernández, V. Olalde-Portugal, L. C. M. Miranda, *Photoacoustic monitoring of the influence of arbuscular mycorrhizal infection on the photosynthesis of corn (Zea Mays L.)*, *Plant Science* **119** (1996) 183-190.
- [11] M. J. Adams and G. F. Kirkbright, *Analist* **102**, (1977) 678
- [12] M. V. Marquezini, et al, *Meas. Sci. Techn.*, **2** (1991) 396-401
- [13] L. Landau, A. Ajiezer, E. Lifshitz, *Curso de Física General*, 3th Edit Mir (1984).
- [14] Herbert B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, second edition 1985, John Wiley & Sons, Inc.
- [15] Y. Hatta., *Review Science Instruments*, **50**, 292 (1979)
- [16] P. Korpiun, B. Merté, G.Fritsch, R.Tilgner, and E. Lüscher, *Colloid Polym. Sci.*, **261**, 312 (1983).
- [17] A. Torres-Filho, L. F. Perondi, and L. C. M. Miranda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**,(1988) 103-114
- [18] G. Rousset, F. Lepoutre, and L. Bertrand, *J. Appl. Phys.*, **54**, 2383 (1983).

- [19] W. Jackson and N. M. Amer., *J. Appl. Phys.*, **51**, 3343 (1980)
- [20] B. Fanconi, F. Wang, D. Hunston, and F. Mopsik, *Materials Characterization for Systems Performance and Reliability*, J. W. McCauley and V. Weiss, Eds., Plenum, New York, (1986) 275.

4.9 Montaje experimental para la determinación de la evolución de oxígeno fotosintético en plantas verdes.

En la Figura (4.8) se muestra un diagrama de bloques donde se observa el arreglo experimental en la configuración de OPC.

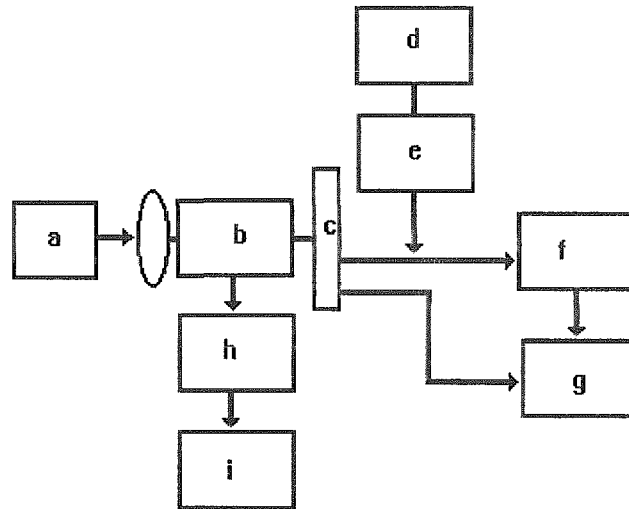


Figura 4.8. Diagrama de bloques del dispositivo experimental utilizado en la celda fotoacústica abierta. (a) lámpara de Xenón. (b) Monocromador. (c) Modulador mecánico. (d) Fuente de luz blanca. (e) Filtro de agua. (f) Celda fotoacústica+muestra. (g) Amplificador lock-in. (h) Motor de pasos acoplado al monocromador. (i) Microcomputadora.

La principal ventaja que ofrece la OPC es el hecho de que la propia muestra cierra la cámara. De este modo, la medida puede ser hecha sin que sea necesario cortar la hoja de la planta, o sea, se hace posible realizar medidas *in vivo* e *in situ*, por ejemplo, el caso de la fotosíntesis.

Se pueden obtener resultados absolutos, siendo necesario calibrar la celda fotoacústica, relacionándolo con un detector apropiado [9,13]. Con este electrodo (tipo Clark) se realiza la calibración, con el fin de cuantificar el oxígeno producido por las hojas vegetales en estudio. Utilizando los datos presentados en esta referencia, se obtiene la siguiente correlación entre la componente bórica de la señal fotoacústica, ΔS , y la cantidad de oxígeno evolucionado: $1\mu V$ de la señal fotoacústica corresponde a una evolución de oxígeno igual a $0.08\mu g/m^2 s$.

Una vez hecha la calibración, la técnica OPC permite que se obtengan valores absolutos de producción de oxígeno para muestras vegetales *in vivo* e *in situ*.

La sensibilidad de la técnica fue comprobada en medidas de O_2 evolucionado fotosintéticamente en hojas de maíz [10,19]. Esto se realizó incidiendo luz monocromática ($\lambda=680nm$) lo cual hace que el sistema esté en equilibrio, permitiendo una lectura constante. Las medidas (hechas con el electrodo , y después, con una celda fotoacústica, fueron repetidas para diversas intensidades luminosas.

Las pruebas realizadas sobre plantas de maíz las determinamos como **primera etapa, segunda etapa y tercera etapa** de acuerdo con los tiempos de siembra que, aproximadamente, fueron de 6 meses cada uno. El trabajo se desarrolló como se describe a continuación:

Las mediciones fueron hechas sobre muestras con micorriza y sin micorriza, en plantas de maíz. Antes de ser colocadas en el dispositivo de la OPC, un par de plantas una con micorriza y otra sin micorriza, fueron sacadas de la cámara de crecimiento del laboratorio y colocadas en la obscuridad durante dos horas. Este período de adaptación a la obscuridad de dos horas fue escogido con base en previos experimentos [10], donde se probaron tiempos de 2, 4, 8 y 12 horas y en los cuales no se observaron diferencias significativas entre estos períodos de incubación en la obscuridad. Durante las mediciones, toda la planta se mantuvo bajo condiciones de obscuridad, excepto aquella área de la hoja bajo estudio y que corresponde al diámetro de 3 mm de la OPC.

El procedimiento experimental consiste básicamente en aplicar un flujo de luz monocromática de excitación de 680 nm, que es la longitud de onda de máxima absorción por los cloroplastos, y una fuerte luz blanca dc para la saturación de la fotosíntesis. El flujo de excitación fotosintética es generado por una lámpara de Xenon de 1000W (Oriel Corp., modelo 66701); después que ha sido mecánicamente modulada por un cortador (PAR, modelo 192) la luz es focalizada dentro de un monocromador (Oriel Corp., model 77250) para seleccionar la parte centrada en 680 nm. La fuente de luz de saturación dc no-modulada se obtiene directamente de una lámpara halógena de Tungsteno de corriente de 250W cuyo haz de luz es térmicamente filtrada por un filtro de agua contenida en un recipiente de 6cm de espesor. Tanto la luz modulada y la de saturación se combinan en una guía de fibra óptica de cuarzo bifurcada y proyectada sobre el área de la hoja de 3mm de diámetro. Las mediciones fueron realizadas con irradiancias de $20W/m^2$ para la luz modulada en 680 nm y de $250W/m^2$ para la luz blanca no-modulada. Esto fue escogido de acuerdo con previos trabajos citados en la literatura. En la unidad de detección de la OPC la región central de la hoja se monta directamente sobre el micrófono cilíndrico de electreto, como se muestra esquemáticamente en la Fig (4.9).

El área iluminada de la hoja corresponde a la epidermis superior (superficie *adaxial*).

El orificio de entrada del sonido del micrófono de electreto es un agujero de 3 mm de diámetro; la cámara frontal de aire adyacente a la superficie metalizada del diafragma de electreto tiene un diámetro de 7 mm y de aproximadamente 1 mm de altura. La deflexión del diafragma, debido a las fluctuaciones de presión en la cámara OPC, genera un voltaje a través de una resistencia R, el cual es detectado por medio de un amplificador lock-in (PAR modelo 5210). El amplificador lock-in se encuentra interfaseado a una computadora, la cual registra la amplitud y la fase de la señal OPC cada segundo, generando un archivo de datos los cuales son posteriormente manipulados para el ajuste respectivo a la ecuación correspondiente a la salida V_{OPC} .

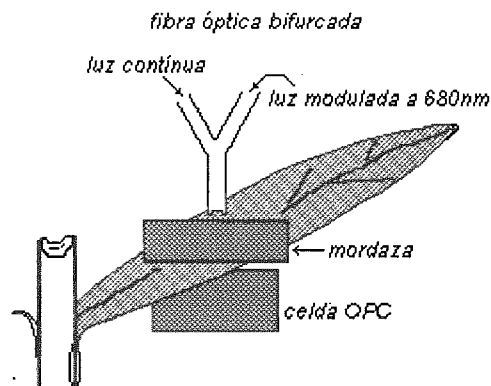


Figura 4.9. Aquí se ilustra la manera de colocación de la hoja entre el sistema de la OPC y la mordaza de ajuste para irradiarla a través de una fibra óptica bifurcada.

4.10. Espectroscopia Fotoacústica. Montaje Experimental.

El montaje experimental para la obtención de los espectros de absorción (*celda fotoacústica convencional*) así como de los espectros de transmisión (*celda fotoacústica abierta*), en el rango de luz visible, ultravioleta e infrarrojos cercanos, está representado en la Figura 4.10.

La fuente de luz es una lámpara de arco de Xenon (marca Oriel Corp. Mod 62269). La luz generada por la lámpara pasa por un modulador mecánico marca EG&G, modelo 197, cuyo controlador genera una señal de referencia a la misma frecuencia de modulación. La luz pasa luego por un monocromador de rejilla (Oriel Modelo 77250) donde la longitud de onda, para la obtención de los espectros, es difractada y seleccionada. Este haz monocromático se conduce a través de una fibra óptica de cuarzo bifurcada, hasta la entrada de la celda fotoacústica, la cual puede ser abierta o cerrada.

La señal proveniente del micrófono es registrada en un lock-in marca EG&G modelo 5210. Con la ayuda de la computadora se almacenan los datos registrados por el lock-in en función de la longitud de onda o bien en función de la frecuencia, para su posterior análisis. Es importante considerar que la lámpara de Xenon no emite radiación con la misma intensidad en todas las longitudes de onda, así que debemos normalizar los espectros fotoacústicos, de las muestras analizadas, respecto al espectro de emisión de la lámpara y todo su sistema óptico.

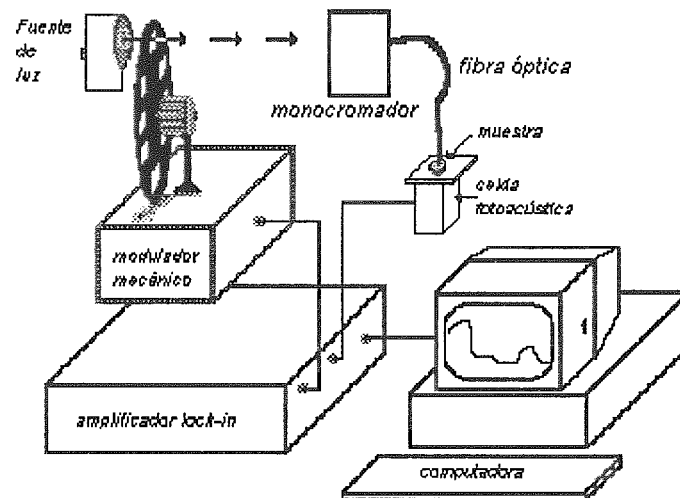


Figura 4.10. Montaje experimental para la obtención de los espectros de absorción y transmisión de las diversas muestras.

Este espectro se obtiene al hacer la medida sobre una muestra que absorba toda la radiación incidente de manera que sea térmicamente fino y ópticamente opaco. Un material de estas características es el de un cuerpo negro y como tal, se utiliza carbón o grafito como muestra de referencia. En la figura 4.11 se muestra un espectro normalizado de una planta de maíz donde se observan las regiones de absorción correspondientes a la cutícula y centros pigmentarios.

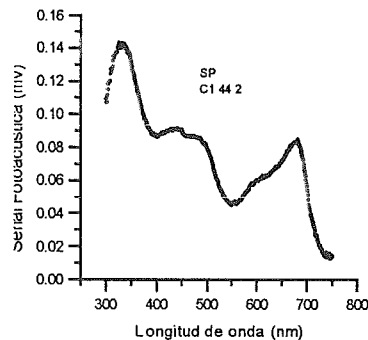


Figura 4.11. Espectro normalizado de una hoja de maíz, con la referencia de cuerpo negro (Grafito).

4.11. Muestras poliméricas.

En este trabajo reportamos el uso de la espectroscopia fotoacústica para determinar el valor de los parámetros térmicos tales como difusividad térmica de los polímeros sintéticos conocidos como PET, de la línea L-2, L-3 y L-4, utilizados especialmente para envasar líquidos en la industria de alimentos. Los parámetros a medir son la difusividad térmica, la conductividad térmica y la capacidad calorífica por unidad de volumen. Otras muestras de este tipo de polímeros fueron analizadas como el Kimex, Celanese, Shell 8461, Shell 958. El material mencionado fue suministrado por el Laboratorio de Química Macromolecular de la Facultad de Química-UNAM. Las muestras, inicialmente en gránulos o en fino polvo, fueron posteriormente sometidos a alta presión para conformar pequeñas obleas del tamaño necesario para colocarlas en la celda fotoacústica. En particular, las muestras PET, son extraordinariamente porosas por lo cual no es posible analizar sus propiedades de calor específico por unidad de volumen, por la técnica de elevación continua de temperatura, considerando la ineficiencia del enmascaramiento con pintura negra. Los otros polímeros recibieron un proceso de fundición para convertirlos en delgadas laminillas y darles un terminado abrasivo y así conseguir un espesor óptimo para ser colocadas en la celda fotoacústica.

Otros materiales analizados fueron los compuestos de carbon poli(eter-eter-ketone) PEEK y el poli(amido) termoplástico (TPI), suministrados por el Departamento de Física Aplicada del Cinvestav-Unidad Mérida. Estos tipos de polímeros están conformados en estratos o capas preimpregnadas "prepregs" basadas en los compuestos mencionados. Tienen una composición de cerca de 62% en volumen de carbón.

En total se analizaron diez (10) tipos de polímeros.

4.12. Muestras vegetales.

El material vegetal analizado estuvo específicamente compuesto por plantas de maíz germinadas de semillas procesadas en condiciones de laboratorio y de campo en el Laboratorio de Bioquímica Ecológica del Departamento de Biotecnología y Bioquímica de Plantas, CINVESTAV-Irapuato. En total, en las tres etapas de medición, se analizaron 108 plantas de maíz. Estas plantas distribuidas en 3 grupos mayores definían el tipo de maíz: maíz de sequía, maíz de temporal y maíz de bajío. Cada grupo mayor comprendía plantas llamadas de **control** y plantas sometidas a infección con **micorriza**. Las plantas de control y las de micorriza, igualmente distribuidas, tenían concentraciones de fósforo de 11ppm, 22ppm y 44ppm (ppm = partes por millón).

Esto permitía definir plantas de control con bajas(11), óptimas(22) y exceso(44) contenido en fósforo y plantas con micorriza bajas(11), óptimas(22) y exceso(44) en contenido de fósforo.

Las semillas se sembraron en condiciones atmosféricas protegidas, es decir, en invernadero y bajo condiciones apropiadas de riego. La germinación se llevó a cabo a los 20 días aproximadamente y se iniciaron las pruebas respectivas de espectroscopia y evolución de O₂.

4.13 Utilización de la Micorriza.

Se conoce que una de las más importantes asociaciones simbióticas entre plantas y microorganismos es la micorriza, que consiste de la infección de las raíces de la planta por especies fungales diferentes presentes en el suelo. Se conocen corrientemente 5 diferentes tipos de esta simbiosis [1,2], diferenciándose entre ellas por las características estructurales que ellas desarrollan en las raíces de la planta.

La colonización de la micorriza es un proceso de pasos múltiples entre el huésped y el simbionte. La planta provee al hongo con componentes carboníferos para su crecimiento y el hongo, en retorno, beneficia a la planta aumentando su capacidad para la extracción de nutrientes del suelo. La consecuencia principal de este proceso de simbiosis es una mayor adaptación de las plantas a los ambientes edáficos, pobres en nutrientes y humedad. Entre la variedad de micorrizas, la más común es [2] la conocida como endomicorriza o micorriza arbuscular cuyos hongos simbióticos colonizan la corteza de la raíz formando estructuras especializadas llamadas arbusculos. Los principales efectos de la micorriza a las plantas son el mejoramiento de la absorción de fósforo y la tolerancia a la sequía y el incremento de la rata fotosintética y al crecimiento total de la planta [3,4].

En realidad, mucho del interés sobre la simbiosis endomicorrizal reposa en su influencia en la relación entre la absorción de nutrientes y la resistencia al stress hídrico [8].

En este trabajo enfocamos nuestra atención sobre la influencia de la colonización de endomicorrizas en la respuesta fotosintética del maíz. El maíz es el cereal más ampliamente cultivado en muchos países latinoamericanos. En algunos de estos países la principal fuente de ingestión de almidón es a través de productos alcalinizados cocidos, tales como la tortilla mexicana; la tortilla en sí provee aproximadamente el 70% de las calorías y la mitad de la proteína de algunas poblaciones en estos países [13].

En esta Tesis describimos la utilización de la técnica fotoacústica (PA) para monitorear la influencia de la infección micorrizal sobre la fotosíntesis del maíz, después de un período de inducción en la obscuridad. La utilidad de la técnica PA en la investigación de fotosíntesis ha sido considerada en la literatura [10,11,12]. De las diferentes técnicas experimentales de PA para monitorear la fotosíntesis hemos considerado el método de la conocida "Celda Fotoacústica Abierta" (OPC). Durante los últimos 5 años la técnica de la OPC ha demostrado ser una herramienta muy importante para monitorear la actividad fotosintética *in vivo* e *in situ* y la evolución de O₂ en hojas intactas [13,14,15].

4.14 Referencias.

- [1] M. Sanchez-Diaz, M. Pardo, M. Antolin, J. Peña and J.A. Aguirreola, *Effect of water stress on photosynthetic activity in the Medicago-Rhizobium-Glomus symbiosis*. Plant Science, 71 (1990) 215-221.
- [2] C. R. Jhonson, *Phosphorous Nutrition on mycorrhizal colonization, photosynthesis, growth and nutrient composition of Citrus aurantium*, Plant and Soil, 80 (1984) 35-42.
- [3] D.C. Fork and S.K. Herbert, *The application of photoacoustic techniques to studies of photosynthesis*. Photochem. Photobiol., 57 (1993) 207-220.
- [4] G.Bultz, B. A. Horowitz, S. Malkin, and D. Cahen, *Photoacoustic measurements of photosynthesis activity in whole leaves. Photochemistry and gas exchange*. Biochim. Biophys. Acta, 679 (1972) 452-465.
- [5] J. M.Lynch., *The Rizosphere*, John Wiley and Sons, New York, 1990.
- [6] J. M. Trappe, *Phylogenetic and ecologic aspects of mycotrophy in the angiosperm from an evolutionary standpoint*, in : G.R. Safir (De.), *Ecophysiology of V-A Mycorrhizal Plants*, CRC Press Inc., Boca Raton, Fl. USA, 1987.
- [7] C. L. L. Powell and D.J. Bagyaraj, *V-A Mycorrhiza*, CRC Press, Inc, Boca Raton, Fl, USA, 1984.
- [8] O Paredes-Lopez and M. E. Saharoupulos, *Scanning electron microscopy studies of limed corn kernels for tortilla making*, J. Food Technol., 17 (1982) 687-693.
- [9] C. Bushman, *Photoacoustic measurements: application in plant science*. Phil Trans R. Soc. Lond., B 33 (1989) 4934-526.
- [10] S. Malkin and O. Canaani, *The use and characteristics of the photoacoustic method in the study of photosynthesis*, Annu. Rev. Plant Physiol . Plant Mol. Biol. 45 (1994) 493-526.
- [11] H. Vargas and L.C.M. Miranda, *Photoacoustic and related photothermal techniques*, Phys. Rep., 161 (1988) 43-101.
- [12] M.V. Marquezini, N. Cella, A.M. Manzanares, H. Vargas and L. C. M. Miranda, *Open photoacoustic cell spectroscopy*. Meas. Sci. Technol., 2 (1991) 396-401.
- [13] A.C.Pereira, G.O.Neto, H.Vargas, N. Cella and L. C. M. Miranda, *On the use of the open photoacoustic cell technique for studying photosynthetic O₂ evolution of undetached leaves: comparison with Clark-type O₂ electrode*. Rev. Sci. instrum., 65 (1994) 1512-1516.

- [14] A.C. Pereira, L.M. Pirolli, W.J. da Silva, G.O. Neto, H. Vargas, N. Cella and J. J. Alvarado-Gil. *In vivo and in situ measurements of spectroscopic and photosynthetic properties of undetached maize leaves using the open photoacoustic cell technique*. Plant Science 96 (1994) 203-209.
- [15] W. J. Silva, L. M. Prioli, A.C.N. Magalhaes, A.C. Pereira, H. Vargas, A.M. Manzanares, N Cella, L.C.M. Miranda and J.J. Alvarado-Gil. *Photosynthetic O₂ evolution in maize inbreds and their hybrids can be differentiated by open photoacoustic cell technique*. Plant Sci. 104 (1995) 177-181.
- [16] E.J. Hewitt, *Sand and water culture methods used in the study of plant nutrition*. Tech. Commun. 22. 2^a de. Rev. Commonw. Agr. Bur. London (1966).
- [17] J.M.Phillips and S. Hayman, *Improved procedures for clearing roots and staining parasitic and vesicular-arbuscular-mycorrhizal fungi for rapid assesment of infection*, Trans, Br. Mycol, Soc. 55 (1970) 158-161.
- [18] D.A. Walker. *Photosynthetic induction phenomena and the light activation of ribulose diphosphate carboxylase*. New Phytol., 72 (1973) 209-235.
- [19] Daniel Acosta-Avalos, J. J. Alvarado-Gil, H. Vargas, J. D. Hernández, V. Olalde-Portugal, L. C. M. Miranda, *Photoacoustic monitoring of the influence of arbuscular mycorrhizal infection on the photosynthesis of corn (Zea Mays L.)*, Plant Science 119 (1996) 183-190.

CAPITULO 5

Materiales y Método.

5.1. Polímeros.

En este trabajo reportamos el uso de la EFA para determinar el valor de los parámetros térmicos tales como difusividad térmica de los polímeros PETL-2, PETL-3, PETL-4, y la difusividad térmica, conductividad térmica y capacidad calorífica por unidad de volumen de los polímeros Kimex, Celanese, Shell-846, Shell-958, Acrilia y Celanese. Estos materiales tienen diversos espesores y fueron suministrados por el Laboratorio Macromolecular de la Facultad de Química-UNAM. Así mismo se han investigado las propiedades térmicas de compuestos poliméricos de fibra de carbón, que se conforman en estratos o capas preimpregnadas "prepregs" basados en el poli(amido) termoplástico (TPI) y el poli(eter-eter-ketone) (PEEK). Los "prepregs" utilizados son sistemas compuestos laminares, de 200 μm de espesor y fueron suministrados por los fabricantes. Para ilustrar esta característica se muestran en la Figura 5.1A y Figura 5.1B las micrografías, tomadas en el microscopio de barrido electrónico SEM, de los compuestos TPI-T800 y PEEK-AS4.

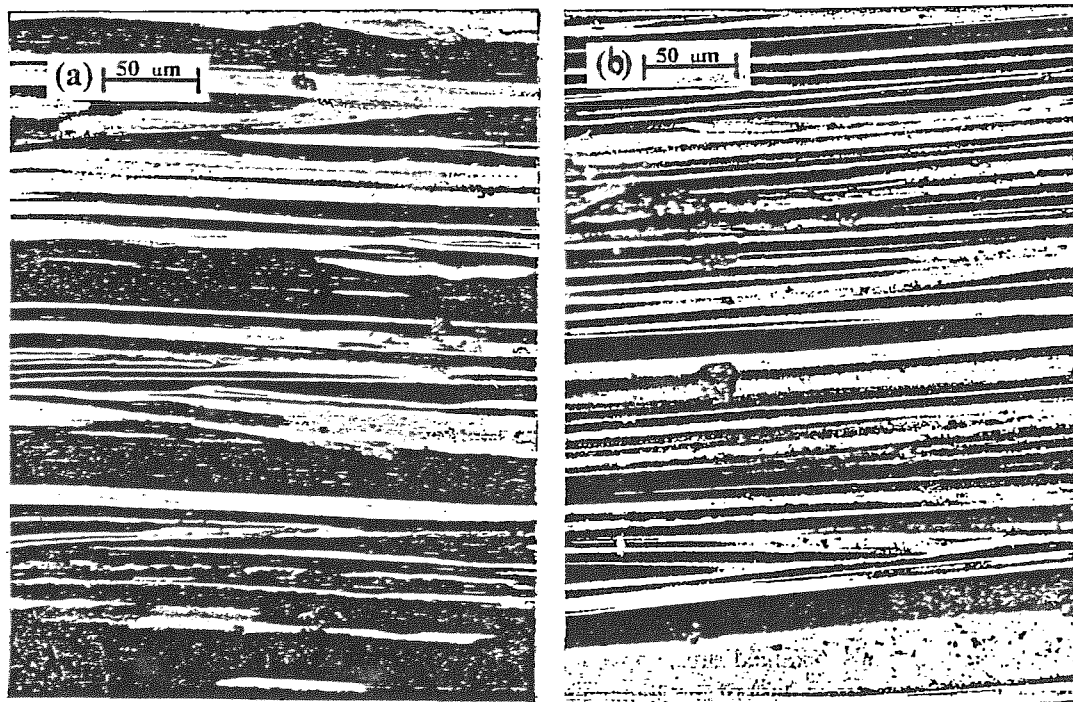


Figura 5.1. A. Micrografías SEM del TPI-T800. B. Del PEEK-AS4.

Tienen una composición de cerca de 62% por volumen de carbón. Las fibras de carbón están distribuidas dentro del material en una manera compacta paralelas a la superficie de los prepregs.

5.1a. Difusividad Térmica.

Para determinar el valor de la difusividad térmica la muestra se coloca sobre un micrófono de electreto cilíndrico, que constituye la configuración (OPC). Figura 2.3 y Figura 2.6. El diseño típico de este micrófono consiste en un diafragma de electreto metalizado [1,2,7] ($12\mu\text{m}$ de teflón con un depósito electrolítico metalizado de $500\text{-}1000\text{\AA}$) y una base de metal, separada del diafragma por una capa de aire de $45\mu\text{m}$ de espesor).

La capa metálica y la base están conectadas a través de una resistencia R . La entrada frontal es un agujero circular de 3mm de diámetro y la cámara delantera de aire, adyacente a la capa metálica del diafragma, es de aproximadamente 1mm de largo. Como resultado del calentamiento periódico de la muestra, debido a la absorción modulada de luz, la presión del aire en la cámara frontal oscila a las frecuencias de modulación, causa deflexiones en el diafragma y se genera un voltaje V , a través de la resistencia.

5.1b. Capacidad Calorífica por unidad de Volumen, ρc .

De su definición $\alpha = \kappa/\rho c$, investigamos ahora los valores de ρc (capacidad calorífica por unidad de volumen) que fueron obtenidos utilizando el método de elevación continua de temperatura [6]. La muestra de $1 \times 1\text{ cm}^2$ fue pintada de negro mate por ambos lados. De esta manera, se asegura una óptima superficie absorbente de luz y también el mismo coeficiente de transferencia, para cada superficie. Las muestras se suspenden adiabáticamente en un Dewar (Figura 5.2) y posteriormente se hace un vacío de aproximadamente 10^{-3} Torr, para asegurar que no haya pérdidas de calor por absorción del aire. El Dewar tiene una entrada óptica que consiste en una ventana de vidrio por donde se hace incidir la luz sobre la muestra. En el lado opuesto de la muestra se ajusta un termopar con pasta térmica, el cual registra la evolución de temperatura, monitoreada como una función del tiempo. Se evita cuidadosamente que la luz no alcance directamente el termopar. Los espesores de las muestras están aproximadamente entre 100 y $400\mu\text{m}$ que, en todo caso, son mucho menores que las otras medidas de la muestra (es decir, 1cm), lo cual permite aplicar la ecuación de difusión de calor unidimensional a nuestro experimento.

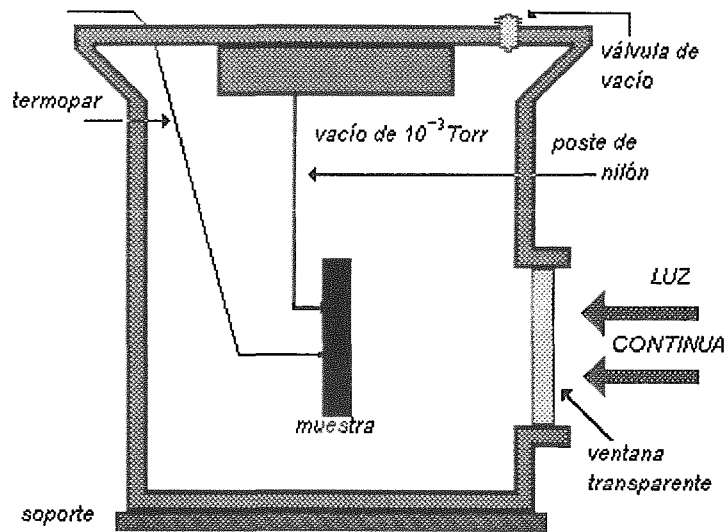


Fig. 5.2. Esquema del dispositivo Dewar para determinar el valor de la capacidad calorífica por unidad de volumen.

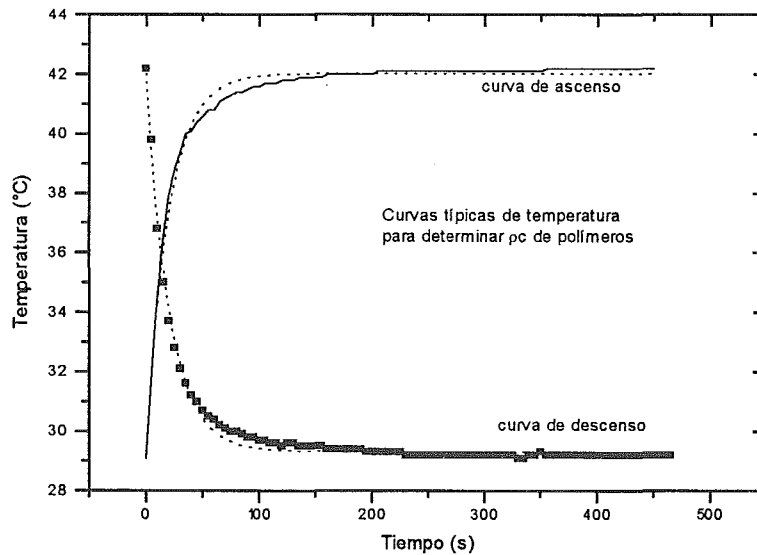


Figura 5.3. Curvas de ascenso y descenso de temperatura obtenidas con el método de elevación continua de temperatura, como una función del tiempo, para determinar la capacidad calorífica por unidad de volumen de polímeros.

5.1c. Tablas generales de valores de parámetros térmicos y transiciones de fase, de los materiales que se describen en ellas.

Material	Conductividad Térmica, κ	Difusividad Térmica, α	Cap. Cal/Vol ρc	Espesor del material, μm
GaAs	0.340	0.287	1.24	415
CdTe	0.0262	0.053	0.494	300
ZnSe	0.014	0.024	0.55	306
GaSb	0.27	0.290	0.929	415
Si	1.2	0.8805	1.58	540
Te	0.04	0.019	2.11	160
Se	0.01	0.024	0.416	200
Ge	0.640	0.320	1.58	400
CaCO ₃	0.00047	0.0003	1.56	340
Acetato T.	0.018	0.006	3	100
Agua			4.14	

Tabla 5.1 Tabla que indica los valores de las propiedades térmicas de algunos materiales semiconductores y un acetato comercial, utilizando los métodos descritos anteriormente.

Con el fin de reproducir los resultados en pruebas de transiciones de fase de algunos materiales, mediante la utilización de la espectroscopia fotoacústica [18], hemos utilizado la mencionada Celda fotoacústica de temperatura variable, descrita en el Capítulo 4.

Material	Temperatura de cambio de fase °C
Hielo	0.0
Albúmina de huevo	94.0
Galio	30.5
Parafina	60.0
Grasa de zapatos	64.0
Fósforo	50.0
Acetato de plomo	85.0
Hidróxido de bario	84.0
Sal de Rochelle	26.5

Tabla 5.2. Temperatura de cambio de fase para algunos materiales, utilizando la Celda fotoacústica de temperatura variable.

Comparando nuestros resultados con los obtenidos por [19] se pueden observar en este reporte dos importantes características. Primero, la amplitud y el ángulo de fase son diferentes en la fase líquida y sólida y ellos no dependen tanto de la temperatura T_f . Segundo, en T_f se observa una modificación original de ambos Señal y Fase pero solamente cuando la transición de primer orden se acerca desde las más bajas temperaturas, como ya fue mencionado.

5.1d. Resultados de las muestras poliméricas.

Los compuestos poliméricos de fibra de carbón, (PEEK y TPI) en los cuales las fibras están orientadas paralelas a la superficie de la muestra, usualmente exhiben valores eléctricos anisotrópicos y de conductividad térmica [9, 10]. En compuestos orientados las fibras se trazan en la matriz polimérica y el calor es transferido de una fibra a otra más próxima, lo cual resulta en una baja conductividad térmica, en la dirección perpendicular al eje de las fibras.

De los datos experimentales obtenidos se observa que, en especial, los materiales acrílica y celanese, PEEK y TPI muestran un alto valor de conductividad y difusividad, permitiendo deducir que conducen y transmiten rápidamente el flujo de calor, con tiempos de transporte ($\tau = \pi l^2/\alpha$, tiempo que tarda el calor en atravesar la muestra) de 0.57s y 0.78s, respectivamente.

Se muestra también que la *impedancia* en acrílica y celanese, tienen aproximadamente el doble de los valores encontrados para los otros polímeros, indicando que estas superficies se calientan y enfrían más rápidamente.

A partir de los valores de ajuste de τ , se calculan los valores de la capacidad calorífica por unidad de volumen de las muestras indicadas en la Tabla (5.3 y 5.4). En la Tabla 5.3 y 5.4 se presentan los valores de algunas propiedades físicas de los polímeros trabajados.

Material	Viscosidad	Densidad (g/ml)	Cristalinidad % (por densidad)
Kimex	0.805	1.415	67
Shell 958	0.705	1.405	59
Shell 846	0.733	1.397	52

Tabla 5.3. Tabla comparativa de valores de algunas propiedades físicas de los polímeros.

Material	Difusividad $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ $\times 10^{-4}$	Cap. Cal/vol $\text{Jcm}^{-3} \text{K}^{-1}$	Conductividad $\text{Js}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}^{-1}$ $\times 10^{-4}$	τ seg	Efusividad $\text{Jcm}^{-1} \text{K}^{-1} \times$ 10^{-3}	Espesor muestra μm
PET L-2	1.4					68
PET L-3	2.7					88
PET L-4	31					120
Kimex	8.4	1.4	11.76	0.9	1.17	275
Shell 846	6.84	1.89	12.92	0.58	1.29	200
Shell 958	6.48	1.78	11.53	0.9	1.15	243
Acrilia	24	1.2	28.8	0.57	2.88	370
Celanese	24.8	1.3	32.24	0.78	3.22	440
PEEK	27					200
TPI	27					200

Tabla 5.4. Tabla donde se muestran los diferentes valores de los parámetros térmicos de los polímeros estudiados.

Parámetro	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5
Viscosidad η Nsm ⁻²	0.705	0.805	0.733	0.800	0.820
% grado	1.75	2.80	2.8	1.41	1.70
Fusion P.	252	251	251	251	252
Gradiente densidad	1.405	1.415	1.397	1.397	1.397
Densidad aparente	0.898	0.860	0.895	0.875	0.889
% Talco				0.08	0.005
granos/g	44	34	40	52	79
Peso Molecular $\times 10^{10}$	2.84	3.4	2.99	3.38	3.49
Conductividad κ Js ⁻¹ cm ⁻¹ K ⁻¹ · 10 ⁻⁴	11.53	11.76	12.92	28.8	32.24
Cristalinidad %	59	67	52	52	52
Difusividad α cm ² s ⁻¹ · 10 ⁻⁴	6.48	8.4	6.84	24	24.8
Cap.Cal/Vol ρc Jcm ⁻³ K ⁻¹	1.78	1.4	1.89	1.2	1.3

Tabla 5.5. Valores de las propiedades térmicas y físicas de los polímeros (PET) M-1, M-2, M-3, M-4 y M-5, correspondientes a los Shell958, Shell846, Fisisa, Kimex y Celmex (celanese), respectivamente. Ver Referencia [16] pg 104.

La Tabla 5.5 es una descripción comparativa de las características de los polímeros bajo investigación. Se muestran los valores de los parámetros térmicos encontrados en este trabajo. La viscosidad intrínseca fue calculada de la ecuación Mark-Houwink-Sakurada, $[\eta] = KM_{vis}^a$.

En el análisis de las propiedades térmicas de los polímeros Shell 958, Shell 846 y Kimex se determina que, de acuerdo con los datos experimentales y las correlaciones con las propiedades físicas de Viscosidad, Densidad y Cristalinidad, cuyos valores se muestran en la Tabla 5.4 y Tabla 5.5 su comportamiento es el siguiente:

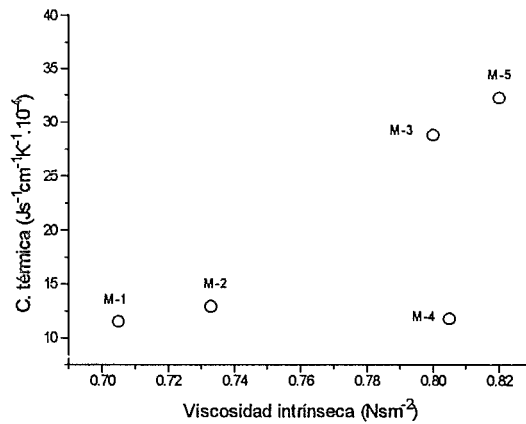
a. El Kimex tiene una alta densidad y muestra gran difusividad térmica, es decir, las ondas de calor tienen alta difusión a lo largo del material. Pero su conductividad es baja debido al hecho de que su capacidad calorífica por unidad de volumen es también muy baja. El Kimex tiene buena difusividad, o sea, difunde rápido el calor y no retiene energía calorífica por largo tiempo. Este tiempo de difusión $\tau = \pi l_s / \alpha_s$, donde l_s es el espesor del material, así que, con alta difusividad habrá poco tiempo para la retención de calor. De otra parte, siendo también muy baja su capacidad calorífica por unidad de volumen, el valor de conductividad es, por consiguiente, baja.

Debido a que la densidad es directamente proporcional a la cristalinidad [16] pg V15, el Kimex tiene alta difusividad, bajo valor en la capacidad calorífica por unidad de volumen y, en consecuencia, baja conductividad térmica. De la misma manera, el comportamiento térmico, de acuerdo con su viscosidad es de alta difusividad, baja capacidad calorífica por unidad de volumen y baja conductividad. En conclusión, el Kimex es un buen difusor de calor y retiene el calor muy poco tiempo.

b. El Shell 958 tiene baja difusividad térmica en función a su baja densidad, lo cual lo hace menos conductivo y, en consecuencia, tiene alta capacidad calorífica por unidad de volumen y retiene el calor por más tiempo. Siendo menos denso puede ser menos cristalino y menos viscoso. Se ve de sus valores reportados que hay correspondencia lógica con los parámetros térmicos.

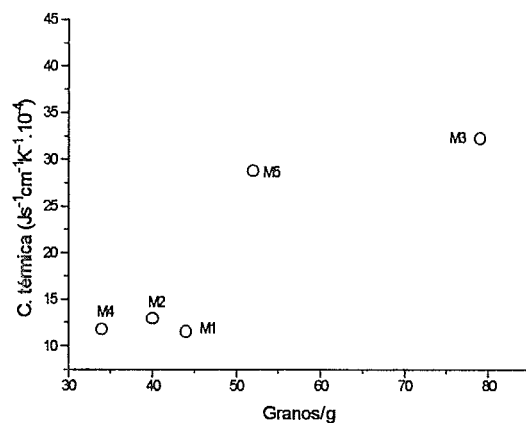
c. El Shell 846 tiene baja densidad y baja difusividad; retiene el calor por más tiempo pues su capacidad calorífica por unidad de volumen es alta y conduce mejor térmicamente. Ya que su viscosidad es levemente mayor que la del Shell 958, su conductividad y capacidad calorífica por unidad de volumen también es mayor. Es decir, el Shell 846 conduce mejor el calor pero lo retiene por más tiempo comparado con el Shell 958.

Para encontrar las mejores correlaciones entre los parámetros térmicos y las características termofísicas de nuestras muestras graficamos los correspondientes valores de la conductividad térmica, difusividad térmica y capacidad calorífica por unidad de volumen con aquellas propiedades intrínsecas de viscosidad, granos/gramo y peso molecular.



Esquema 1. Gráfico de la conductividad térmica contra la viscosidad intrínseca.

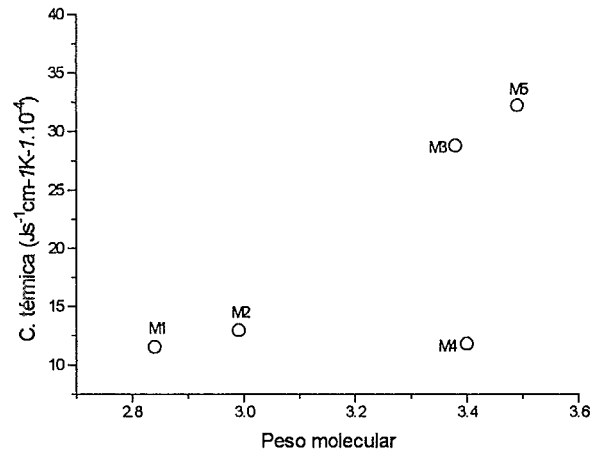
El esquema 1 representa la correlación entre la conductividad térmica κ , y la viscosidad intrínseca $[\eta]$ de los materiales M1, M2, M3, M4 y M5. Podemos ver en estos esquemas que la conductividad térmica se incrementa a medida que la viscosidad aumenta. En particular, La muestra M5 presenta el valor más alto de $\kappa=32.24$.



Esquema 2. Gráfico de la Conductividad térmica contra el número de granos por gramo..

El esquema 2 representa la conductividad térmica contra el número de granos/gramo. La comparación del esquema 1 con el esquema 2 muestra que la conductividad térmica se incrementa cuando el número de granos/g se aumenta.

esta percepción está de acuerdo con la idea cuantitativa del fenómeno de transporte de calor, ya que habiendo mayor número de partículas se contribuirá positivamente a que el calor fluya de una manera más fácil.

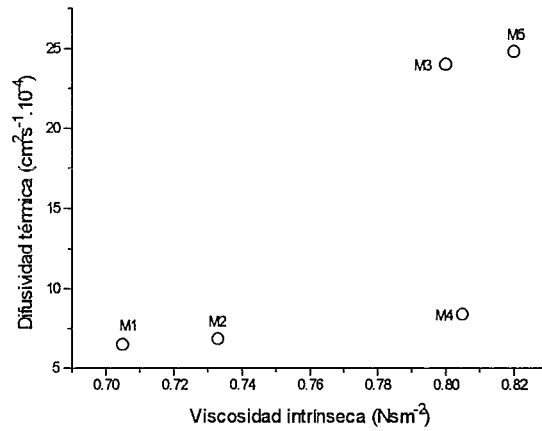


Esquema 3. Gráfico de Conductividad térmica contra peso molecular.

El esquema 3 muestra el comportamiento de la conductividad térmica κ , de polímeros, como una función de su peso molecular. Observamos un incremento de la conductividad térmica a medida que su peso molecular se aumenta.

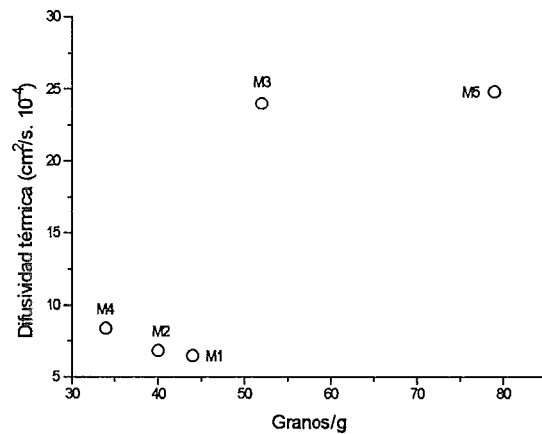
De los gráficos 1, 2 y 3 podemos establecer que la conductividad térmica de cada polímero, reacciona en una forma directamente proporcional a las variaciones de los parámetros fisico-químicos de viscosidad intrínseca, número de granos por gramo y peso molecular.

Ahora mostraremos las formas en las cuales la difusividad térmica α , de nuestras muestras, cambia como una función de sus parámetros fisico-químicos similares, como antes.



Esquema 4. Gráfico de difusividad térmica contra la viscosidad intrínseca.

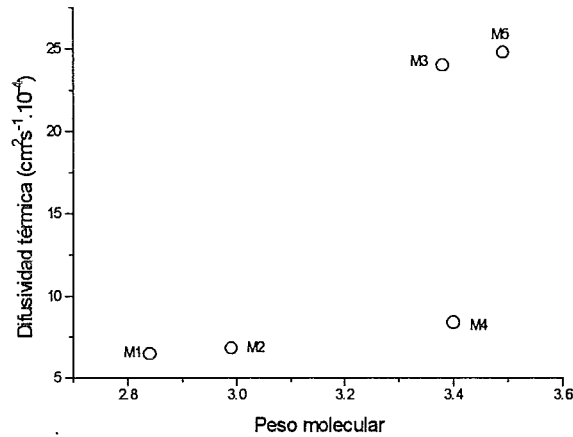
El gráfico 4 muestra que cuando $[\eta]$ se incrementa los valores de la difusividad térmica α , de los polímeros, se incrementa de forma considerable. Observamos una gran diferencia entre aquellos valores de α para las muestras M1, M2 y M4, y los valores para M3 y M5. Esto es útil para predecir que estos materiales M3 y M5 conllevan un rápido calentamiento y enfriamiento.



Esquema 5. Gráfico de la difusividad térmica contra el número de granos por gramo.

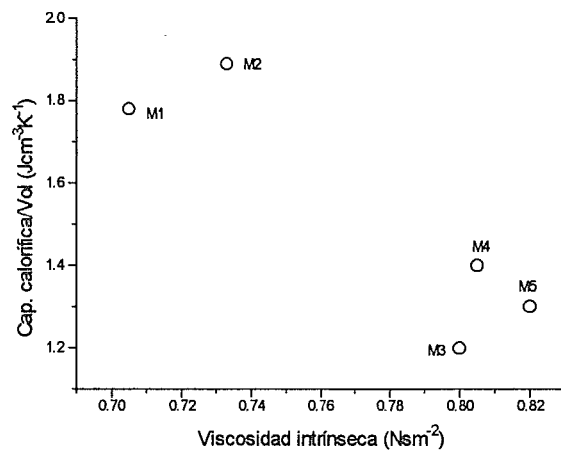
El gráfico 5 muestra la tendencia de nuestros polímeros a incrementar su difusividad térmica cuando el número de granos/gramo se incrementan. Es decir, el

área expuesta del material es mayor cuando se reduce el diámetro de las partículas, o sea, cuando incrementamos el número de partículas.



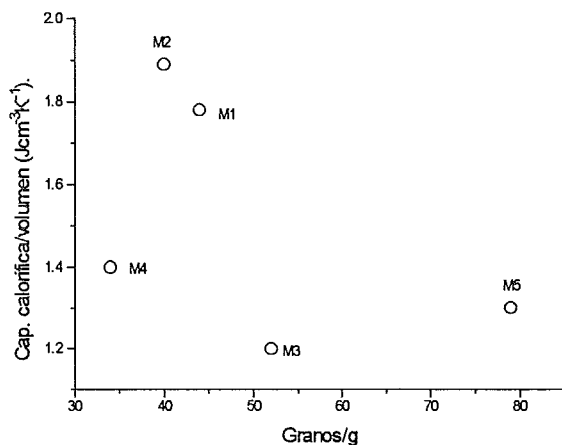
Esquema 6. Gráfico que representa la difusividad térmica contra el peso molecular.

En el esquema 6 se observa que cuando el peso molecular aumenta también se aumentan los valores de la difusividad térmica, especialmente para los polímeros M3 y M5.

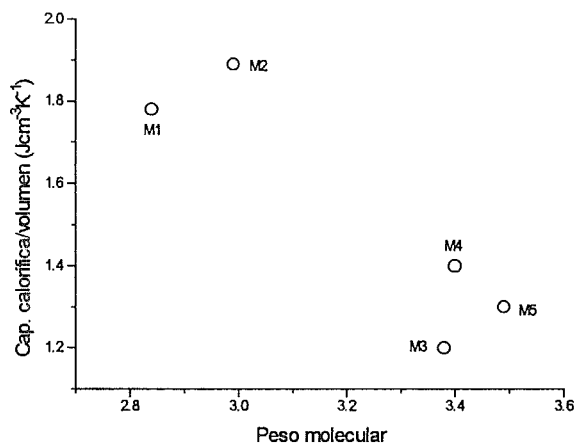


Esquema 7. Gráfico de la capacidad calorífica por unidad de volumen contra la viscosidad intrínseca.

En el gráfico 7 podemos ver que las muestras M3 y M5 tienen bajos valores de ρ_c comparados con los que tienen las muestras M1, M2 y M4.



Esquema 8. Gráfico de la capacidad calorífica por unidad de volumen contra el número de granos por gramo.



Esquema 9. Gráfico de la capacidad calorífica por unidad de volumen contra el peso molecular.

Los esquemas 8 y 9 muestran el comportamiento de las muestras M3 y M5. Estos polímeros tienen la tendencia a reducir sus valores de ρ_c a medida que se aumenta el número de granos/g y sus correspondientes pesos moleculares.

5.1e. Discusión.

Analizando estos patrones podemos considerar que las propiedades térmicas y propiedades fisico-químicas relacionadas en los esquemas 1,2,3,4,5 y 6 están en buena concordancia con la teoría [8,9,15] y que sus propiedades termofísicas dependen directamente de la densidad, peso molecular y de otros factores de configuración del polímero (por ejemplo, la cristalinidad). Es importante anotar que, en general, los polímeros tienen mucho menores densidades que la que tienen los metales, y que sus capacidades caloríficas son altas. Pero sobre la base "por unidad de volumen", sin embargo, el orden puede invertirse y los polímeros tener relativamente bajos valores de capacidad calorífica por unidad de volumen [15], como se ha observado en las muestras M3 y M5.

Podemos ver en los esquemas 7, 8 y 9 en los cuales los polímeros M3 y M5 tienen bajos valores de ρc mientras que sus conductividades térmicas y difusividades térmicas son altas, como se indica en las referencias [15, 16]. Es posible encontrar algunas discrepancias en los polímeros estudiados, tales como, peso molecular, grado de cristalinidad u orientación. Dichas condiciones podrían ser estudiadas en el curso posterior a esta investigación.

Comparando las propiedades termofísicas con aquellas propiedades físicas de los polímeros como viscosidad, densidad y cristalinidad cuyos valores están indicados en la tabla 1 , podemos ver que aquellos de M1, M2 y M4, tienen el siguiente comportamiento:

1. En función de su viscosidad:

a. Estos materiales muestran menor difusividad y menor conductividad, mientras que su capacidad calorífica por unidad de volumen (ρc) es mayor. Se observa una tendencia a la disminución de estos valores cuando su viscosidad disminuye.

2. En función de su densidad:

a. Estos materiales muestran menor difusividad y menor conductividad, mientras que su capacidad calorífica por unidad de volumen es mayor, con tendencia a disminuir (ρc) cuando su densidad disminuye.

3. En función de su cristalinidad:

a. Al igual que la anterior estos materiales muestran menor difusividad y menor conductividad, mientras que su capacidad calorífica por unidad de volumen es mayor, con tendencia a disminuir (ρc) cuando su densidad disminuye.

Para los materiales M3 y M5 su conducta es la siguiente:

1. En función de su viscosidad:

a. Tienen mayor difusividad y mayor conductividad, mientras que su capacidad calorífica por unidad de volumen (ρc) es menor, con tendencia a aumentar (ρc) cuando la viscosidad aumenta.

2. En función de su densidad:

a: Muestran mayor difusividad y mayor conductividad, mientras que su capacidad calorífica por unidad de volumen (ρc) es menor, con tendencia estable de (ρc) al variar la densidad.

3. En función de su cristalinidad:

a: Muestran mayor difusividad y mayor conductividad, mientras que su capacidad calorífica por unidad de volumen (ρc) es menor, con tendencia a aumentar (ρc) cuando su cristalinidad aumenta.

Por ejemplo, los polímeros de M1, M2 y M4, tardan un tiempo en calentarse o enfriarse, pero retienen el calor o el frío por un período mayor, mientras que los polímeros de M3 y M5 se calientan y enfrían rápidamente lo cual hace prever que estos materiales no guardan (retienen) por mucho tiempo el calor o el frío.

Esto permite asegurar que si se desea mantener, por ejemplo, una baja temperatura por mayor tiempo en una bebida o alimento, es preciso utilizar materiales de envase polimérico de los tipos M1, M2 y M4, de manera prácticamente indiferente.

Así que, los polímeros M1, M2 y M4 toman cierto tiempo para calentarse o enfriarse pero, a su vez, retienen el calor o el frío por un periodo mayor, mientras que los polímeros M3 y M5 se calientan y enfrían muy rápidamente considerando que estos materiales no retienen el calor o el frío por tiempos prolongados.

Estas conclusiones nos permiten asegurar que si necesitamos mantener caliente o fría alguna substancia sólida o líquida por algún tiempo largo, es necesario utilizar contenedores hechos de materiales de M1, M2 ó M4, de forma prácticamente indistinta.

No obstante, los materiales como M3 y M5, que difunden el calor rápidamente, serían apropiados para aquellos procesos fabriles donde es muy importante considerar la disminución de consumo de energía y ahorro de tiempo para fundir o procesar, a través de medios térmicos, grandes cantidades de masa de dichos materiales. Esto, por supuesto, lleva a economizar combustible para transformar el material y para formar el producto final deseado.

Nuestros resultados concuerdan con las propiedades termofísicas obtenidas para los materiales M3 y M5 observando que la alta conductividad y difusividad térmica son consecuentes con su peso molecular, grado de cristalinidad y viscosidad. Es decir, hay una relación interesante entre las propiedades térmicas, energía utilizada en los procesos, uso de los productos terminados, equipo y técnicas de fabricación.

Finalmente, los polímeros Shell-958(M-1), Kimex(M-2) y Shell-846(M-3) toman cierto tiempo para calentarse o enfriarse pero, a su vez, retienen el calor o el frío por un periodo mayor, mientras que los polímeros Acrilia(M-4) y Celanese(M-5) se calientan y enfrían muy rápidamente considerando que estos materiales no retienen el calor o el frío por tiempos prolongados.

Se analizaron también las propiedades de transporte de calor en algunos semiconductores de los grupos III-IV y II-VI tales como GaAs, CdTe, SeZn y SbGa y otros materiales, mediante la utilización de la OPC y el método de elevación de temperatura mediante iluminación continua y los resultados se registran en la Tabla 5.1. Los valores reportados se encuentran en buena correspondencia con [15], demostrando la excelente confiabilidad de las técnicas espectroscópicas [17].

5.1f. Referencias.

- [1] A. Rosencwaig , Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy, Wiley, New York, 1980
- [2] A. Rosencwaig and Gersho, *J. Appl. Phys.*, **47**, 64 (1975)
- [3] M. V. Marquezini, N. Cella, A. M. Mansanares, H. Vargas, and L. C. M. Miranda, *Meas. Sci. Technol.* **2** (1991) 396-401.
- [4] G. M. Sessler, *J. Acoust. Soc. Ame.*, **35**, 1354 (1963)
- [5] G. M. Sessler, and J. E. West, in *Electrects*, **33**, 347, Topics in Applied Physics, Edited by G. M. Sessler, Springer, Berlin, 1980
- [6] P. Korpiun, R. Tilgner, and D. Schmidt, *J. Appl. Phys.*, **C6**, 43 (1983)
- [7] A. M. Mansanares, A. C. Bento, H. Vargas, N. F. Leite, and L. C. M. Miranda, *Phys. Rev. B.*, **42**, 7 (1990) 4477-4486.
- [8] H. J. Carslaw, and J. C. Jaeger, *Conduction of heat in solids*, Clarendon, Oxford, 1989.
- [9] M. Bertolotti *et al*, *J. Appl. Phys.*, **78**, (9) 1995.
- [10] L. J. Inglehart *et al* , *J. Appl. Phys.*, **59**, 234 (1986).
- [11] *Photoacoustic measurement of thermal diffusivity of polymer foils*, *J. Appl. Phys.*, **61** (8) Ap (1987).
- [12] *Low-density polyethylene depth profile analysis by photoacoustic spectroscopy*, *J. Appl. Phys.*, **35**, 1791-1802 (1988).
- [13] *Photoacoustic monitoring of crosslinking reactions in low density polyethylene*, *J. Polym. Sci.: Part C: Polym letters*, **27**, 313-320 (1989).
- [14] A. Torres-Filho, L. F. Perondi, and L. C. M. Miranda, *Photoacoustic monitoring of adhesive curing*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35** 103-114 (1988).
- [15] I. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho, and M. C. Nicolasu, *Thermal Diffusivity*, (IFI/Plenum, New York, 1973).
- [16] H. Wilski, *Polymer Handbook*, Wiley-Interscience, New York, 1973.
- [17] J.P. Valcárcel, J. J. Alvarado-Gil, R. Baquero, H. Vargas, *Heat transport properties in semiconductors (GaAs, CdtTe, SeZn, SbGa), using photothermal spectroscopic techniques*, *Revista Colombiana de Física*, **29**, 1, (1997) 95-99
- [18] M. V. Marquezini, N. Cella, A. M. Mansanares, H. Vargas and L. C. M. Miranda, *Meas. Sci. Technol.*, **2** (1991) 396-401
- [19] R. Florian, J. Pelzl, M. Rosenberg, H. Vargas, R. Wernhardt, *Photoacoustic detection of phase transitions*, *Phys. Stat. Sol A*, **48** K35 (1978).

5.2. Plantas.

Cuando se estudia la evolución de oxígeno fotosintético, una luz de 680 nm de longitud de onda se hace incidir sobre la hoja, con el fin de excitar a la clorofila **a**. Para utilizar el fenómeno de inducción en plantas, éstas son colocadas en obscuridad por un intervalo de tiempo, el cual depende del tipo de planta, y después una de sus hojas se coloca sobre el micrófono y se inicia el experimento. En la Figura 5.4 se observa una curva típica obtenida con este procedimiento. En esta curva se observa la señal fotoacústica OPC como una función del tiempo. El comportamiento general de la evolución temporal de la señal mostrada es de tal forma que, comenzando desde un nivel inicial, alcanza un nivel de saturación mayor que el nivel inicial, después de pasar una región de transición donde la curvatura cambia de signo.

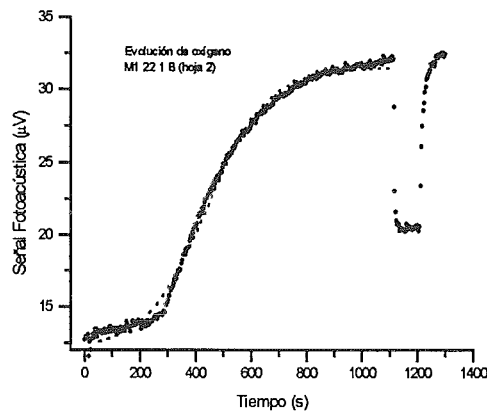


Figura 5.4. Curva típica de evolución de oxígeno en una hoja de maíz.

Este tipo de curva puede ser representada por una curva logística, como la que se describe, como la aplicada en la Ecuación (5.1):

$$S(t) = S_o + \Delta S e^{(t-t_o)/\Delta t} / (1 + e^{(t-t_o)/\Delta t})$$

En esta ecuación, S_o es el valor inicial de la señal OPC y corresponde a la contribución térmica; ΔS es la excursión de la señal al nivel de saturación; t_o representa el tiempo cuando la velocidad de evolución de oxígeno (la derivada de S) alcanza su máximo y Δt es el intervalo de tiempo alrededor de t_o , entre el valor inicial, el cual corresponde al tiempo donde la curva logística alcanza el valor de $S_o + 0.27\Delta S$, y el valor final, el cual corresponde al tiempo donde la curva logística alcanza el valor $S_o + 0.73\Delta S$.

En estas curvas, los parámetros más importantes son:

- ΔS , el cual corresponde a la diferencia entre la señal OPC inicial y la señal OPC saturada. Este se encuentra directamente relacionado con la cantidad de oxígeno liberado por la hoja .
- $(dS/dt)_{max}$, la derivada máxima de la curva. Con esta identificamos la velocidad o la rapidez con la cual el proceso fotosintético se estabiliza, pero más que nada, identificamos la **velocidad de la apertura estomatal en la hoja**, ya que no hay que olvidar que estas son colocadas por algún tiempo en cajas oscuras para generar el efecto de inducción fotosintética.

Distribución del trabajo.

Nuestro trabajo se distribuyó en tres etapas principales, durante diferencias temporales de aproximadamente 7 meses cada una, con el fin de realizar los estudios sobre evolución de oxígeno fotosintético, determinados por la presencia del tipo de semilla, del tipo de hongo micorrícico, de la influencia de fertilizantes, etc.

5.2a Materiales y Métodos: primera etapa.

Las mediciones *in vivo* e *in situ* de la evolución fotosintética de O₂ del maíz infectado con micorriza arbuscular fueron hechas utilizando tres distintos materiales de maíz: una población de maíz criollo (bien adaptada a condiciones de escasa lluvia), una variedad de bajío (adaptada a condiciones de lluvia normales) y un híbrido semicomercial (adaptado a condiciones de cultivo e irrigación artificial). Para cada material bajo estudio se crecieron seis réplicas, para un total de 36 muestras, la mitad con micorriza y la otra sin micorriza. Las plantas fueron crecidas en un invernadero en recipientes plásticos conteniendo una mezcla de 2 kg de barro-tierra-arena en relación 1:1, esterilizados en autoclave. Cinco semillas fueron depositadas en cada bolsa a una profundidad de 2 cm aproximadamente. Después de la germinación solamente las dos semillas más vigorosas fueron dejadas en cada bolsa. La micorriza fue investigada utilizando el hongo *Glomus fasciculatum*. La inoculación fue realizada colocando 100 g de endofita (conteniendo 2000 esporas por 100 g de suelo) y luego colocando una capa de mezcla de suelo y arena. En un período semanal, todas las plantas fueron regadas y fertilizadas. El riego fue llevado a cabo hasta que se obtuvo el 90% de la capacidad de la tierra. Como fertilizante se utilizó una solución nutriente Long Ashton [1] conteniendo 22 ppm de fósforo.

Dos meses después de las medidas de evolución de O_2 por fotoacústica, las mismas muestras (con 16 semanas de edad) se sometieron a una evaluación de campo. Esto fue hecho cortando las plantas y midiendo las siguientes variables: altura, número de hojas, peso húmedo de hojas y tallos, peso húmedo de órganos reproductivos y el porcentaje de arbúsculos en las plantas infectadas. El porcentaje de colonización micorrizal fue medido usando el método de Phillips y Hayman [2]. Tres especímenes por muestra fueron preparados, y la observación de 30 campos por lado fue llevada a cabo utilizando un microscopio Lertz Laborlux S equipado con un objetivo 40 X.

Las mediciones en la OPC de la evolución fotosintética de O_2 fueron realizadas sobre hojas intactas de 8 días de edad, en el semillero. Para cada muestra se llevaron a cabo dos mediciones independientes en total. Tres días antes de las mediciones con la OPC, las plantas fueron transferidas a una cámara de crecimiento dentro del laboratorio de manera que ellas se adaptaran a las condiciones locales de iluminación.

La señal PA en respuesta a la excitación fotosintética modulada a 680 nm es el resultado de dos contribuciones principales: una es la componente fototérmica usual, resultante del flujo de calor periódico desde la hoja hacia la cámara de la OPC, que sigue después de la absorción de luz a 680 nm. Este flujo de calor periódico desde la muestra hacia el aire en la cámara de la OPC produce fluctuaciones de presión a la misma frecuencia de corte la cual, a su vez, causa deflexiones al diafragma en el micrófono. La segunda fuente de la señal PA es la llamada contribución fotobárica [3], que es el resultado de la evolución periódica de oxígeno acompañando la fotosíntesis modulada. El O_2 modulado, producido durante la fotosíntesis, induce una fluctuación de presión en la cámara OPC proporcional a la concentración de O_2 evolucionado. La deflexión del diafragma, resultado de la fluctuación del diafragma en la cámara OPC, genera un voltaje a través de la resistencia R el cual es sentido por un amplificador lock-in (PAR, modelo 5210). El lock-in está interconectado con un microcomputador el cual registra la amplitud y fase de la señal de la OPC cada 3 s. La señal obtenida en μV se entiende mejor desde un punto de vista cuantitativo, utilizando los resultados reportados en trabajos previos con el uso de un electrodo de calibración de O_2 tipo Clark. Se ha mostrado que cada unidad (en μV) de la señal OPC para el efecto negativo corresponde a $0.08 \mu g \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ de evolución de oxígeno [4].

5.2ai. Resultados experimentales y Conclusiones: primera etapa.

En esta primera etapa los resultados obtenidos de los experimentos no fueron satisfactorios y estuvieron rodeados de barreras adversas para obtener una buena estadística. Se presentaron condiciones negativas en el crecimiento de las plantas debido a la muy baja iluminosidad recibida por la luz artificial en el invernadero,

por la alta temperatura reinante en el laboratorio, por perturbaciones físicas permanentes, etc. Esta etapa primera no constituyó satisfactoria o buena aproximación a lo que se esperaba obtener y se concluye que es muy importante tener en cuenta factores de control más exactos y mantener las plantas en condiciones óptimas de reproducción.

5.3 Materiales y Métodos: segunda etapa.

Como se dijo previamente, el uso de la celda fotoacústica abierta permite realizar mediciones *in vivo* e *in situ*. Las muestras vegetales son plantadas en pequeños recipientes y aclimatadas en lugares donde se espera su crecimiento hasta ser aptas para el estudio fotoacústico. Para su manipulación, las plantas han de tener una altura de 30 cm., aproximadamente. También, la hoja analizada debe tener un largo suficientemente apropiado con una longitud de unos 10cm., y debe tener también un espacio suficientemente amplio para ser colocada en la cámara fotoacústica abierta. Es más fácil estudiar hojas lisas; las hojas ásperas y con nervaduras han de estar muy fijadas a la celda fotoacústica, para evitar el paso de aire a la cámara.

A continuación se identifican los grupos de plantas de maíz analizadas en una segunda etapa de investigación.

18 macetas de maíz con micorriza (hongo *Glomus fasciculatum*)

18 macetas de maíz sin micorriza

Identificación y clave:

M, micorriza

1, maíz

11, nivel de ppm en fósforo

4, repeticiones

C, control

2, maíz

44, nivel de ppm en fósforo

4, repetición

Valores de partes por millón de fósforo:

11, es 11 ppm dosis baja

22, es 22 ppm dosis óptima

44, es 44 ppm dosis alta

Material Vegetal.

1, maíz criollo del norte de Guanajuato, clima de poca lluvia.

2, maíz con tres ciclos de repetición, siembra en temporal.

3, maíz varios cruces (población) mejorado y óptimas condiciones de riego.

Los ciclos de repetición significan características de mejora genética. Con una autofecundación después de 7 ciclos, hay una línea pura.

Al cruzar dos líneas puras resulta un híbrido; este híbrido se cruza con los padres (puros) y da un ciclo de repetición.

Hay 4500 esporas por cada 100 gramos de suelo, es decir de tierra; la espora es la estructura de multiplicación del hongo.

Esta cantidad de esporas se sustituye en **control** con igual cantidad de suelo, con el fin de mantener la misma cantidad en todas las bolsas.

El suelo esta esterilizado a alta temperatura para matar otros bichos; el suelo lleva arena y es bastante pobre en elementos minerales para garantizar la cantidad de fósforo añadido.

Procedimiento:

Se siembran 3 semillas en cada bolsa, de cada uno de los tipos de maíz. Luego se cubren con 80ml de suelo.

Al germinar, se cortan las ramas raquílicas y se deja la mejor. El corte debe hacerse con tijeras.

Riegos:

1a y 2a semana: agua destilada, cada tres días, con 300ml/maceta.

De la tercera semana en adelante : agua destilada con 200 ml/maceta.

Un riego por semana se hará usando la solución de elementos minerales preparada según las siguientes indicaciones:

Niveles de fósforo de fósforo y nutrientes utilizados en el riego:

	11ppm	22ppm	44ppm
KNO ₃	18.0 ml	18.0 ml	18.0 ml
MgSO ₄ 7H ₂ O	18.0 ml	18.0 ml	18.0 ml
Ca(NO ₃) ₂ 4H ₂ O	18.0 ml	18.0 ml	18.0 ml
NaH ₂ PO ₄ H ₂ O	4.83 ml	9.65 ml	19.3 ml
Elementos de Traza	3.6 ml	3.6 ml	3.6 ml
Citrato férrico	18 ml	18 ml	18 ml
Agua destilada	Aforar a 3.6 ml	Aforar a 3.6 ml	Aforar a 3.6 ml

5.3a Resultados experimentales y Conclusiones : segunda etapa.

En la Fig. 5.5 se muestran curvas típicas de evolución de tiempo de la amplitud de señal de la OPC para nuestras plantas de maíz adaptadas a la obscuridad, correspondiente a la población de maíz criollo, registrada a 17 Hz. La curva (a) en esta figura corresponde a planta no-micorrizal mientras que la curva (b) corresponde a la planta con micorriza. El comportamiento global de la evolución del tiempo de la señal OPC mostrada en esta figura es tal que comenzando desde el valor inicial más bajo todas alcanzan el más alto nivel de saturación, después de pasar una región de transición donde la curvatura cambia de signo.

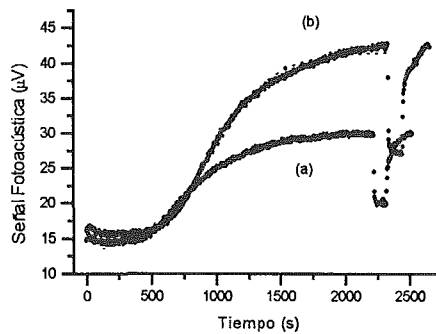


Figura 5.5. Grafico a tiempo real de la evolución de oxígeno en dos plantas de maíz. La curva (b) corresponde a una planta con micorriza y la curva (a) a una planta sin micorriza.

Las líneas sólidas de la Fig. 5.3. a1, representan los datos de la señal OPC ajustadas a una curva logística dada por

$$S(t) = S_0 + \Delta S \cdot \exp\left(\frac{t - t_0}{\Delta t}\right) / \left(1 + \exp\left(\frac{t - t_0}{\Delta t}\right)\right) \quad (5.1)$$

En la Ec. (5.1) S_0 es la señal inicial de la OPC, ΔS es el recorrido de la señal hasta el valor de saturación, t_0 representa el tiempo cuando la velocidad de evolución del oxígeno (la derivada de S) alcanza su máximo, Δt es el intervalo de tiempo alrededor de t_0 , tomando el valor inicial en el punto donde la curva logística S alcanza el valor $S_0 + 0.27 \Delta S$ y el valor final sobre el punto donde la curva logística alcanza $S_0 + 0.73 \Delta S$.

En la Fig. 5.5, para la curva (a), la evolución de oxígeno comienza cerca de los 500 s, el crecimiento de la velocidad de la evolución de oxígeno alcanza un máximo en $t_0 \cong 1000$ s y la estabilización de la señal desde el comienzo hasta el final toma un tiempo de $\Delta t \cong 1500$ s.

Claramente para el más bajo t_0 el proceso empieza más temprano y para un Δt más corto el proceso alcanza la estabilización más rápido. Como se mencionó en la sección anterior, la señal OPC resulta de dos contribuciones principales, S_0 y S_1 . La componente S_0 está relacionada con las fluctuaciones de presión debido a las oscilaciones en la temperatura en la cámara OPC como resultado de la relajación no radiativa que se sigue después de la absorción de la luz modulada a 680 nm. La componente S_1 , dada por el segundo término en el lado derecho de la Ec. (5.1), representa la contribución fotobárica como resultado del cambio periódico de la concentración molar de gas en la cámara de detección debido a la evolución de oxígeno asociado con la actividad PSII, indicando la actividad fotosintética [5]. Si la fotosíntesis es saturada aplicando simultáneamente la luz blanca, filtrada no modulada, la señal OPC tiende a caer aproximadamente a la altura de su valor inicial.

Esto se muestra en la Fig. 5.5, por el decaimiento repentino de la amplitud de la señal OPC en los 2250 s cuando la luz blanca dc fue actuada y, después de algunos segundos, cortada. La componente fotobárica tiende a desaparecer bajo la iluminación continua de luz blanca, debido en este caso, a que la mayoría del oxígeno está evolucionando continuamente durante la saturación fotosintética; la señal PA es originada solamente de la contribución Δc (modulada) fototérmica.

Los valores promedio de los parámetros característicos de la Ec. (5.1) que describen la evolución de O_2 obtenidas *in vivo* e *in situ* de las mediciones de la OPC están relacionadas en la Tabla 1 para nuestras plantas de 8 semanas de edad.

	Micorriza	t_0 (s)	Δt (s)	ΔS (s)
Criollo	si	2200	310	35.4
Población	no	1529	242	35.9
Bajío	si	1639	306	29.3
Variedad	no	1808	314	38.8
Semicomercial	si	1860	305	33.4
Híbrido	no	2052	356	30.4

Tabla 1. Mediciones de la evolución de O_2 en hojas de maíz con 8 semanas de germinación, utilizando el método OPC.

Finalmente, comentamos sobre la cantidad relativa de evolución de O_2 fotosintético, mostrado por ΔS en la Tabla 1. Para la población corriente, ΔS es la misma para ambas plantas con micorriza y sin micorriza.

Por otro lado, las plantas con micorriza exhiben un mayor número de hojas comparadas con las que no tienen micorriza, pero muestran un mayor peso húmedo de los frutos, de acuerdo con los resultados de las pruebas de campo. En este sentido los hechos sugieren que la endomicorriza trabaja de manera que las plantas sean más eficientes fotosintéticamente.

Para el híbrido semicomercial, el cual es adaptado a condiciones de cultivo irrigadas, ΔS es también el mismo, pero las hojas no son afectadas por la micorriza.

Para la variedad de tierra baja, al contrario, la micorriza afectó la actividad fotosintética reflejada por el valor más pequeño de ΔS para las plantas con micorriza ($P < 0.05$ de acuerdo con la prueba estadística).

En conclusión, en este Tesis hemos reportado la influencia de la micorriza arbuscular sobre la actividad de fotosíntesis de materiales de maíz adaptadas a la obscuridad utilizando la técnica OPC. Se muestra que esta técnica es sensible a las diferencias en la adaptación simbiótica del hongo del maíz. Desde el punto de vista tecnológico, se confía que se continúen los experimentos en esta línea que pueden conducir eventualmente a un método sencillo para la evaluación temprana para la adaptación del hongo simbiótico el cual será extremadamente útil para descartar materiales de bajo rendimiento. Desde el punto de vista de la investigación de fotosíntesis, los resultados aquí reportados agregan fortaleza al hecho de que la técnica OPC puede llegar a ser de importancia relevante y de utilidad para las investigaciones *in vivo* e *in situ* en este campo.

5.4 Materiales y Métodos: tercera etapa.

En esta tercera etapa de nuestro trabajo se analizó la evolución de oxígeno fotosintético en plantas de maíz, hemos realizado espectroscopia fotoacústica en el rango del visible, visto los espectros de separación en la fase de cutícula y cloroplastos y sus valores correspondientes.

En la continuación de la investigación sobre estos materiales, nuestro interés es también evaluar el influjo que ejerce el fósforo y su porcentaje en medidas óptimas para la fertilización de las plantas. Así mismo se determina la velocidad de apertura estomatal. En las etapas anteriores no se consideraron las influencias de este fertilizante en la evolución de O_2 en las plantas. También se cita la sugerencia de realizar mediciones sobre la primera hoja de la planta de maíz con el fin de determinar la coherencia de las pruebas, para compararlas con las mediciones realizadas sobre la segunda hoja. Para que se presente el mejor efecto simbiótico, es decir, que se establezca bien la dependencia entre la planta y

el hongo micorrícico, se deben esperar 30 días, antes de iniciar la toma de datos. Se debe considerar que el mínimo de luz que debe recibir la planta es entre 12 y 14 horas diarias, por lo cual debe controlarse la cantidad de luz a intervalos regulares durante el día y registrar la temperatura correspondiente. En esta etapa se consideraron dos tipos de plantas:

- 12 plantas de maíz criollo: 6 con micorriza
 6 de control (sin micorriza)
- 12 plantas de población bonita: 6 con micorriza
 6 de control (sin micorriza).

Para estas 24 plantas se considera la adición ordenada de 11-22 y 44 ppm de fósforo.

Identificación:

- M** Micorriza (hongo G. Fasciculatum: 100g/maceta) tiene 2000 esporas/100g de suelo.
- 1 Maíz de temporal del norte de Guanajuato
- 11 Contenido de fósforo en ppm (nivel de fertilización fosforada)
- 1 Repetición de la siembra para obtener semilla
- C** Control (no hay hongo)
- 3 Maíz llamado Población Bonita
- 44 Contenido de Fósforo en ppm
- 2 Repetición de la siembra para obtener semilla.

Preparación:

Se mezclan: A+B+C+D+E=42,0 ml Se agregan 3ml de NH ₂ PO ₄ .H ₂ O Aforar con agua destilada hasta 2,0 litros	Se mezclan: A+B+C+D+E=42,0 ml Se agregan 6.2ml de NH ₂ PO ₄ .H ₂ O Aforar con agua destilada hasta 2,0 litros	Se mezclan: A+B+C+D+E=42,0 ml Se agregan 12.4ml de NH ₂ PO ₄ .H ₂ O Aforar con agua destilada hasta 2,0 litros
11ppm	22ppm	44ppm

Glosario:

- A = 5ml/l X 2.0 l = 10.0 ml de KNO₃ (Nitrato de Potasio)
- B = 5ml/l X 2.0 l = 10.0 ml de MgSO₄. 7H₂O (Sulfato de Magnesio Pentahidratado)
- C = 5ml/l X 2.0 l = 10.0 ml de Ca(NO₃)₂. 4H₂O (Nitrato de Calcio tetrahidratado)
- D = 5ml/l X 2.0 l = 10.0 ml de Citrato Férrico
- E = 1ml/l X 2.0 l = 2.0 ml de elementos traza.
- Riego con agua destilada cada 3 días con 250ml, hasta obtener la germinación, la cual se produjo en 7 días, más un riego una vez por semana con 250ml de solución a cada bolsa.

5.4a Resultados experimentales y Conclusiones :tercera etapa.

En la Figura (5.6) se muestra la evolución temporal de oxígeno fotosintético a tiempo real, como resultado de la colocación de la hoja en un dispositivo OPC. Las pruebas se han realizado después de 30 días de haber germinado las plantas.

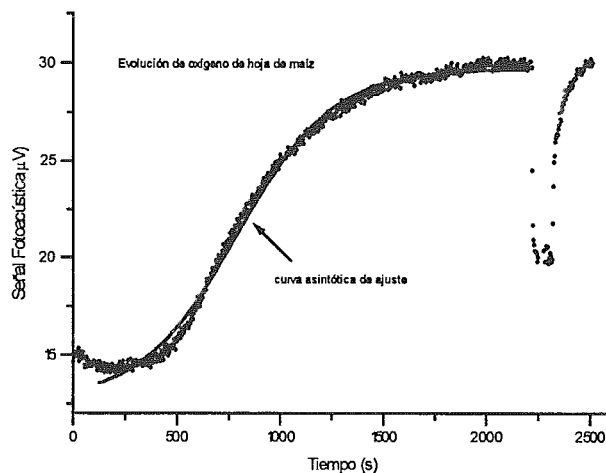


Figura 5.6. Evolución temporal de oxígeno fotosintético en planta de maíz *in vivo* e *in situ*.

Se observan los datos experimentales como puntos negros por donde se hace el ajuste a la curva logística siguiente, ya reportada en la Ecuación (5.9):

$$S = S_o + \frac{\Delta S e^{(t-t_o)/\Delta t}}{1 + e^{(t-t_o)/\Delta t}}$$

NOTA.- El registro de los datos obtenidos de los parámetros que confirman esta ecuación son los valores promedio de tres mediciones consecutivas, efectuadas en cada planta y sobre la misma hoja reportada, con márgenes de error de aproximadamente 0.05 para todas las mediciones

Estos valores de los parámetros S_o , ΔS , t_o , Δt , $\Delta S/\Delta t$ están dados en la Tabla (2) y Tabla (3) tanto para los obtenidos en la primera hoja como para los obtenidos en la segunda hoja, respectivamente, con márgenes. Se puede ver en estas Tablas que, la diferencia en los parámetros entre las muestras obtenidas sobre la primera hoja, no se determina con gran precisión en todas las plantas a causa de que esta primera hoja es bastante frágil y no ofrece suficiente área de experimentación, a partir de la "nervadura principal" cuando se coloca sobre la OPC.

Debido a las condiciones de fragilidad de la primera hoja los resultados mostrados indican que solo es posible realizar a cabalidad y en forma

satisfactoria la obtención de algunos datos. Los datos logrados son suficientes para llevar a cabo la estadística necesaria.

En las plantas y hojas buenas se observa que ΔS , en general, es mayor y que $\Delta S/\Delta t$ es también mayor en las plantas de maíz criollo con solo una repetición, independiente del contenido de ppm de fósforo y que $\Delta S/\Delta t$, es mayor en plantas de maíz de población bonita con dos repeticiones independiente del contenido de ppm de fósforo.

La segunda hoja de la planta de maíz es una parte bastante consistente y las pruebas realizadas sobre ella indican que es lugar apropiado para hacer las pruebas correspondientes.

5.5 Discusión.

Para el tratamiento estadístico de los datos se usó la prueba conocida como t de Student y el estricto criterio de $p < 0.05$ fue la norma que se siguió para la velocidad de evolución de oxígeno $\Delta S/\Delta t$.

A contenido de 11ppm y 44ppm no se observa diferencia estadística entre las plantas con micorriza y plantas de control.

Para el contenido de 22ppm se determina una diferencia estadística importante ($p < 0.05$), observándose que las plantas con micorriza presentan una velocidad mayor que las de control. Esto sucede igual cuando se hace el experimento en la primera hoja que cuando se hace en la segunda.

La relación $\Delta S/\Delta t$ la podemos interpretar como la "velocidad de apertura" de los estomas. Así que las plantas con micorriza tienen una mayor velocidad de apertura frente a las plantas que no tienen micorriza, considerando la cantidad de 22ppm en fósforo. Es decir, $(\Delta S/\Delta t)_M > (\Delta S/\Delta t)_C$.

5.6 Análisis de perfil de profundidad y técnica de separación de fase.

A continuación presentamos el desarrollo teórico para los resultados obtenidos en las plantas analizadas con el fin de aplicar la técnica de separación de fase, utilizando la celda fotoacústica cerrada, descrita en los trabajos reportados por [4,13].

La versatilidad así como la potencialidad de la espectroscopia fotoacústica como una técnica de caracterización de materiales ha sido comprobada por diversos autores [6,7]. Además de suministrar un espectro de absorción óptico directo, la técnica fotoacústica se utiliza para realizar un análisis de perfil de profundidad, caracterización de propiedades térmicas [8,9], así como investigación sobre los procesos de relajación no radiativos [10,11]. En un arreglo experimental típico fotoacústico la muestra es colocada en una celda hermética que se expone a la acción de un flujo modulado de luz. El calor periódico resultante de la muestra

depende en gran manera de la interrelación de tres factores, como son, el coeficiente de absorción óptico a la longitud de onda de la radiación incidente, la eficiencia de conversión de luz en calor, así como también la difusión del calor en la muestra. La dependencia de la señal fotoacústica sobre el coeficiente de absorción óptico nos permite realizar *espectroscopia*, mientras que del hecho de que la señal sea dependiente de la eficiencia de conversión de luz en calor significa que la señal detectada es sensitiva a procesos de desexcitación no radiativos dentro de la muestra. Finalmente, ya que la señal fotoacústica depende de la manera como el calor se difunde a través de la muestra nos permite realizar una caracterización térmica de la misma (o sea, mediciones de sus propiedades térmicas) así como también conducir una imagen térmica.

Podemos ver que la espectroscopia fotoacústica ofrece una ventaja sobre las demás técnicas: permite realizar análisis de las propiedades espectroscópicas a diferentes niveles de penetración espacial, en materiales compuestos por capas diferentes. Esto es posible gracias a que la onda térmica generada en el material es una onda evanescente espacial: cuando la luz incide frontalmente sobre la muestra, la luz es absorbida en todo el grosor de la misma (materiales ópticamente transparentes). Para frecuencias bajas, la onda térmica generada tendrá una longitud de penetración mayor que el grosor de la muestra (régimen térmicamente fino), así que la señal obtenida se debe a los decaimientos no radiativos de todas las fuentes absorbedoras de la misma. Cuando la longitud de difusión térmica comienza a disminuir y se vuelve menor que el espesor de la muestra (régimen térmicamente grueso), únicamente el calor generado en una franja de espesor μ_s , debajo de la superficie frontal, llegará a la superficie con amplitud suficiente para contribuir al movimiento del "pistón térmico".

Todo el calor generado por debajo de esta franja no contribuirá al gradiente de temperatura en la frontera de la muestra con el gas, ya que llegará a ésta con una amplitud muy atenuada, por lo que su contribución será despreciable.

Si se obtienen espectros de absorción a diferentes frecuencias de pulsado de la luz, se podrán observar las contribuciones al espectro de absorción total de las diferentes capas que componen el material, yendo desde las capas en las superficies en contacto con la base, hacia las capas que se encuentran cerca de la superficie en contacto con el gas.

En la Figura 5.7 podemos ver un espectro de absorción completo de una hoja de maíz, en el rango de longitudes de onda del espectro desde 300nm hasta 750nm.

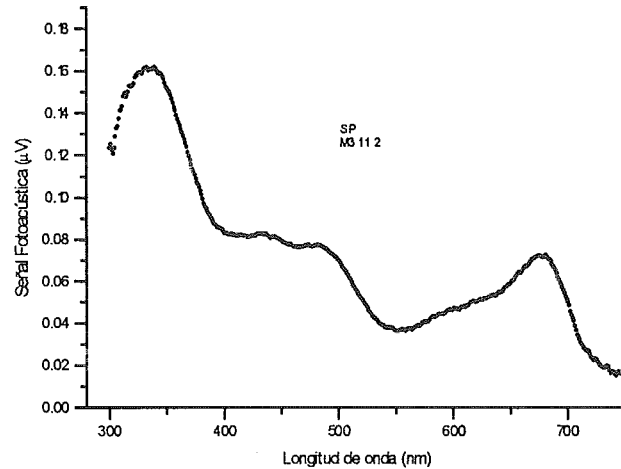


Figura 5.7. Espectro fotoacústico de una hoja de maíz mostrando absorciones pronunciadas a 340nm y 680nm, correspondientes a la cutícula y a los cloroplastos.

Sin embargo, existen materiales que no necesariamente están formados en capas, sino que existen como una mezcla de distintos compuestos inmersos en una matriz. En este caso, un perfil de profundidades no ayudará a conocer las diferentes contribuciones al espectro de absorción de los compuestos inmersos en la matriz. En este sentido cuando la mezcla está formada por dos compuestos diferentes, con tiempos de decaimiento no-radiativo diferentes, se puede aplicar una técnica conocida como Técnica de Separación en la Fase, indicada en la sección anterior con las referencias [11,12,14].

Esta técnica se basa en el modelo de Rosencwaig-Gersho la cual supone desde un principio que el decaimiento no-radiativo de las moléculas excitadas, a estados de menor energía o al estado base, es instantáneo, y es por eso que no lo toman en cuenta. Pero los tiempos de decaimiento no radiativos son finitos y contribuyen a la onda de calor con una fase en la señal, es decir, con un retraso temporal en la producción de la señal.

Supongamos que tenemos dos compuestos A y B, inmersos en una matriz, y distribuidos homogéneamente en la misma. Ver Figura 5.8.

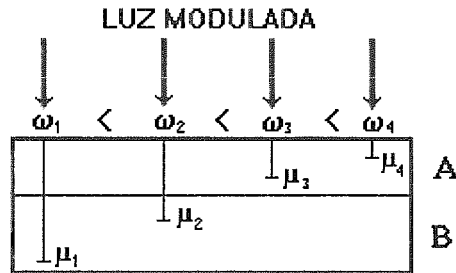


Fig. 5.8. Representación esquemática de la longitud de difusión térmica $\mu=(2\alpha/\pi\omega)^{1/2}$ cuando se varía la frecuencia de modulación de la luz incidente sobre la muestra.

Designamos como τ_A y τ_B a los tiempos de decaimiento no-radiativo para ambos compuestos respectivamente.

Si $\tau_A = \tau_B$ entonces la onda de calor será generada en el mismo tiempo por ambos compuestos. Así, la onda estará desfasada por la distribución espacial de las fuentes absorbedoras. Cuando $\tau_A \neq \tau_B$ la onda tendrá dos desfasamientos: uno espacial y otro temporal. El desfasamiento temporal surgirá debido a la diferencia en los tiempos de generación de la onda térmica. Esta diferencia de fase se mantendrá hasta que la onda de sonido alcance al micrófono. Es decir, la fase fotoacústica mantiene esta diferencia de fase temporal.

Con base en lo anterior, para cada longitud de onda λ tenemos dos señales diferentes debidas a los materiales A y B. La existencia de un retraso temporal entre ambas señales para alcanzar la fase gaseosa produce un desplazamiento de fase θ entre las dos señales. Ver Figuras 5.9 y 5.10. En estas figuras podemos ver la secuencia de ángulos para llegar a la separación en la fase de un espectro de absorción fotoacústico, pudiendo eliminar o separar los espectros de la cutícula y pigmentos, que corresponden a una hoja de maíz.

Los valores completos para las 24 plantas de maíz trabajadas en esta etapa se indican en la Tabla (4).

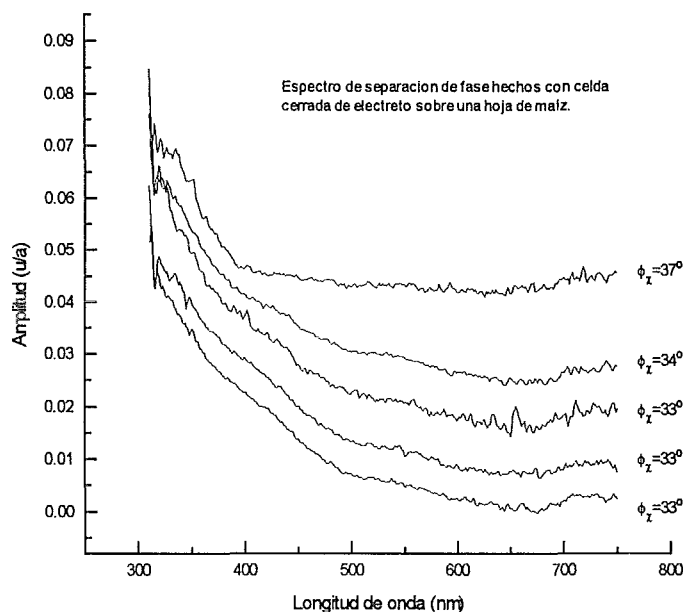


Figura 5.9. Espectro de separación de fase para resaltar solamente la contribución de la señal fotoacústica de la cutícula, de una hoja de maíz.

La señal real S puede ser vista como la resultante de dos vectores (cuyas longitudes S_A y S_B corresponden a las señales de A y B respectivamente) con un ángulo θ entre ellas. Esto significa que una vez que el ángulo θ es conocido, y variando la fase en 90° , digamos que con respecto a la señal S_A , se debe observar solamente la contribución de la componente B, y viceversa.

Midiendo la variación de fase de la señal fotoacústica de una mezcla de dos materiales, se pueden separar las contribuciones de los diversos constituyentes con diferentes tiempos de decaimiento no radiativo.

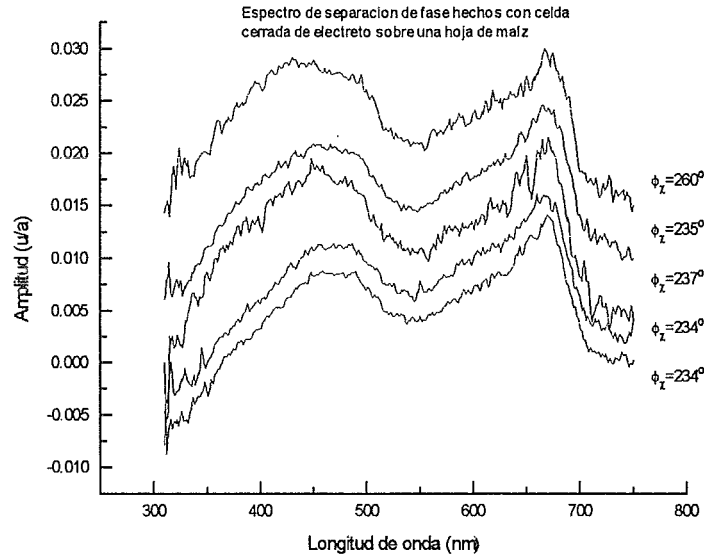


Figura 5. 10. Espectro de separación de fase para resaltar solamente la contribución de la señal fotoacústica de los cloroplastos, de una hoja de maíz.

Para realizar esto experimentalmente, en un principio se hacían mediciones con dos lock-in en serie. Esto se debía a que los amplificadores lock-in eran de una fase, lo cual significa que la señal que se observaba dependía de la fase relativa al lock-in. Esta ambigüedad en la señal se removía tomando la señal en uno de los amplificadores con una fase interna fija, y el otro lock-in se colocaba con una diferencia de fase de 90° respecto al primer amplificador. A la primera señal se le conocía como *señal en fase* y a la segunda como *señal en cuadratura*. A partir de ellas se encontraba la señal y la fase de la siguiente manera:

$$S = (S_F^2 + S_C^2)^{\frac{1}{2}} \quad \phi = \arctang(S_C/S_F)$$

donde S_F es la señal en fase y S_C la señal en cuadratura.

Los actuales amplificadores lock-in, en su mayoría, son de dos fases.

Este tipo de amplificadores ofrece directamente S y ϕ , o si se prefiere S_F y S_C sin necesidad de utilizar dos amplificadores.

TABLA 2.

Registro de los valores promedio de tres (3) repeticiones, obtenidos sobre evolución de oxígeno en plantas de maíz.

PRIMERA HOJA

PLANTA	t_i	t_f	Δt	t_o	S_i	S_f	ΔS	$\Delta S/\Delta t$
C1 11 1A	1751.99	1953.36	201.36	1852.68	15.46	30.36	14.91	0.074
C1 11 2A	574.79	657.78	82.99	616.29	18.13	26.07	7.94	0.096
M1 11 1A	584.95	694.44	109.49	639.69	24.64	33.83	9.2	0.085
M1 11 2A	824.82	1038.47	223.66	926.65	13.12	20.46	7.34	0.033
C1 22 1A	562.69	708.6	145.91	635.65	13.36	17.7	4.34	0.029
C1 22 2A	-	-	-	-	-	-	-	-
M1 22 1A	-	-	-	-	-	-	-	curva irregular
M1 22 2A	705.58	838.66	133.07	772.12	7.87	14.26	6.39	0.049
C1 44 1A	54	95.6	41.6	74.8	17.61	37.99	20.38	0.49
C1 44 2A	1342.15	1551.16	209	1446.65	25.76	42.97	17.19	0.083
M1 44 1A	673.69	872.83	199.14	773.26	13.85	30.31	16.46	0.083
M1 44 2A	1172.09	1487.23	315.14	1329.66	26.98	44.53	17.55	0.056 en 906s.
C3 11 1A	-	-	-	-	-	-	-	curva desfigurada
C3 11 2A	1305.25	1610.34	305.1	1457.8	19.22	34.48	15.26	0.050
M3 11 1A	1221.14	1405.8	184.66	1313.47	14.72	29.07	14.35	0.0782
M3 11 2A	-	-	-	-	-	-	-	curva irregular
C3 22 1A	-	-	-	-	-	-	-	curva irregular
C3 22 2A	984.58	1209.1	224.49	1096.83	26.58	32.61	6.03	0.027
M3 22 1A	901.1	1207.3	306.24	1054.11	20.5	35.62	15.12	0.049
M3 22 2A	1005	1266.2	261.2	1135.6	20.5	38.66	18.17	0.069
C3 44 1A	1225.6	1492.53	267	1359.1	11.22	21.39	10.18	0.039
C3 44 2A	949.3	1307.6	358.3	1128.5	12.82	37.35	24.53	0.069
M3 44 1A	702.83	825.13	122.29	763.97	13.88	23	9.12	0.074
M3 44 2A	1520.65	1692.25	171.6	1606.45	15.6	25.5	11.93	0.069

TABLA 3.

Registro de los valores promedio de tres (3) repeticiones, obtenidos sobre evolución de oxígeno en plantas de maíz.

SEGUNDA HOJA

PLANTA	t_i	t_f	Δt	t_o	S_i	S_f	ΔS	$\Delta S/\Delta t$
C1 11 1B	678.56	793.58	115.02	736.07	11.48	31.46	19.97	0.174
C1 11 2B	673.55	903.66	230.11	788.6	12.67	29.7	17.09	0.075
M1 11 1B	491.39	617.21	125.8	554.3	14.57	29.44	14.86	0.119
M1 11 2B	738.32	912.48	174.17	825.4	14.15	33.7	19.55	0.113
C1 22 1B	958.06	1208.82	250.75	1083.44	16.44	37.26	20.81	0.064
C1 22 2B	996.73	1691.99	695.26	1344.36	11.34	55.69	44.35	0.064
M1 22 1B	383.64	492.5	108.87	438.07	12.08	31.52	19.44	0.179
M1 22 2B	1065.34	1342.4	277.04	1203.87	15.24	35.62	20.37	0.074
C1 44 1B	751.33	965.3	213.97	858.3	13.73	44.32	30.58	0.145
C1 44 2B	917.63	1146.7	229.08	1032.17	20.76	37.37	16.6	0.073
M1 44 1B	877.38	1106.27	228.89	991.82	13.87	41.54	27.63	0.121
M1 44 2B	683.13	831.77	148.64	757.45	9.94	21.65	11.7	0.079
C3 11 1B	512.03	648.57	136.54	580.3	20.20	44.53	24.33	0.179
C3 11 2B	883.12	1071.9	188.77	977.5	26.04	43.59	17.55	0.093
M3 11 1B	712.74	924.4	211.66	818.57	23.6	53.91	30.32	0.144
M3 11 2B	46.8	75.44	28.64	61.11	24.9	31.42	6.5	0.228
C3 22 1B	645.05	845.5	200.45	745.28	22.4	40.59	18.2	0.091
C3 22 2B	1251.36	1502.37	251.01	1376.87	12.37	27.75	15.4	0.062
M3 22 1B	885.52	1059.45	173.92	972.49	20.71	51.17	30.46	0.176
M3 22 2B	495.23	682.34	187.11	588.78	12.09	28.79	16.7	0.089
C3 44 1B	1039.18	1234.72	195.54	1136.95	19.66	42.26	22.6	0.116
C3 44 2B	657.53	844.96	187.43	751.25	14.62	24.6	9.98	0.054
M3 44 1B	745.03	921.97	176.94	833.5	10.8	23.68	12.89	0.073
M3 44 2B	737.32	923.48	186.17	830.4	7.8	14.22	6.42	0.035

Todo lo anterior también es válido cuando la muestra se encuentra compuesta por 2 capas, donde cada una de ellas tiene una difusividad térmica diferente y por lo tanto, tiempos de difusión térmica diferentes, tiempo que está definido como $\tau_{\beta} = (\beta^2 \alpha)^{-1}$ donde β es el coeficiente de absorción óptica (cm^{-1}) y α es la difusividad térmica del material absorbente (cm^2/s).

En la Tabla 4 se reportan los valores obtenidos para las plantas de maíz con micorriza y sin micorriza, para los ángulos obtenidos, en separación de fase, correspondientes a las contribuciones de la señal fotoacústica debida a la cutícula y pigmentos. Se observa que, en cierta forma, no hay diferencias muy grandes en los valores obtenidos para $\Delta\Theta$.

TABLA 4.

Valores de ángulos, en *separación de fase*, correspondientes a las contribuciones de la señal fotoacústica debida a la cutícula y pigmentos: $\theta_{\text{cutícula}}$, $\theta_{\text{pigmentos}}$, señal en fase α_{fase} y diferencia de fase $\Delta\theta$, en plantas de maíz.

PLANTA	Θ_C	Θ_P	α_{FASE}	ϕ_C	ϕ_P	$\Delta\theta = \phi_C - \phi_P$
M3442	212	55	140	5	-18	23
M3441	210	55	130	15	-8	23
M3222	200	50	130	10	-20	30
M3221	205	50	125	15	-10	25
M3112	210	50	120	20	0	20
M3111	205	45	115	20	0	20
M1442	200	45	115	20	-5	-25
M1441	200	45	115	20	-5	25
M1222	210	50	120	20	0	20
M1221	210	50	120	20	0	20
M1112	205	45	120	15	-5	20
M1111	215	53	125	18	0	18
PLANTA	Θ_{CUT}	Θ_{PIG}	α_{FASE}	ϕ_C	ϕ_P	$\Delta\theta = \phi_C - \phi_P$
C3442	200	45	125	10	-15	25
C3441	200	45	125	10	-15	25
C3222	205	50	125	15	-10	25
C3221	210	45	125	10	-5	15
C3112	205	45	125	10	-10	20
C3111	200	47	125	12	-15	27
C1442	205	47	125	12	-10	22
C1441	220	55	125	20	5	25
C1222	210	55	125	20	-5	25
C1221	205	50	125	15	-10	25
C1112	210	47	125	12	-5	17
C1111	205	47	125	12	-10	22

$$\phi_P = \theta_C - 90 - \alpha$$

$$\alpha^2 = S_0^2 + S_{90}^2$$

$$\phi_C = E_P + 90 - \alpha$$

5.7 Referencias.

- [1] E. J. Hewitt, Tech. Commun, **22**, 2^a de. Rev. Common. Agr. Bur., London, 1966.
- [2] J. M. Phillips and S. Hayman,, Trans. Br. Mycol. Soc., **55** (1970) 158-161
- [3] G. Bultz, B. A. Horowitz, S. Malkin and D. Cahen, Photochemistry and gas exchange, Biochim. Biophys. Acta **679**, (1982) 462-465.
- [4] A. C. Pereira, L. M. Prioli, W. J. Da Silva, J. J. Alvarado-Gil, Plant Sci, **96** (1994) 203-209.
- [5] D. A. Walker, New Phytol, **72** (1973) 209-235.
- [6] A. Rosencwaig, Adv. Electron. Electron. Phys., **46** , 207 (1978)
- [7] H. Vargas and L. C. M. Miranda, Phys. Rep., **161**, 43 (1988)
- [8] M. J. Adams and G. F. Kirkbright, Analyst **102**, 678 (1977)
- [9] N. F. Leite, N. Cella, H. Vargas, and L. C. M. Miranda, J. Appl. Phys. **61**, 3023 (1987)
- [10] L. D. Merkle and R. C. Powell, Chem. Phys. Lett. **46**, 303 (1977)
- [11] G. A. R. Lima, M. L. Baesso, Z. P. Arguello, E. C. da Silva, H. Vargas, and L. C. M. Miranda, Phys. Rev. B. **36**, 9812 (1987)
- [12] A. Torres-Filho, N. F. Leite, and L. C. M. Miranda. J. Appl. Phys. **66** (1), 1 July 1989
- [13] D. Acosta- Avalos , Tesis de Doctorado, 1997.

CAPITULO 6

6.1 Perspectivas.

En nuestro estudio sobre materiales poliméricos, especialmente los determinados como ópticamente transparentes, mostramos que las medidas de difusividad térmica son más sensibles al grado de cristalinidad, viscosidad y densidad, de cada una de las muestras analizadas. Se muestra también que para materiales opacos la difusividad térmica refleja, esencialmente, una medida del camino libre medio de los portadores de calor. Estos estudios abren el camino para analizar diversos tipos de materiales tanto opacos como transparentes, complementando las determinaciones de los parámetros con otras técnicas que proporcionen información estructural, óptica, reológica, eléctrica, etc. Así, unidos a los datos obtenidos de las propiedades térmicas y las correspondientes de rigidez mecánica y con el auxilio de la *"técnica de elevación de temperatura con iluminación continua"* se calcularon las medidas de las más importantes propiedades térmicas de polímeros.

A través de este trabajo se ha mostrado la utilización de las técnicas fototérmicas como una herramienta principal en el estudio de procesos y determinación de valores térmicos y ópticos de muchos materiales y también como una herramienta auxiliar en diversos procesos de investigación en ciencia de polímeros para determinar parámetros de elasticidad y permeabilidad, contaminación, procesos de corrosión, etc. Todo lo anterior nos da un panorama inmenso de posibilidades en el estudio de múltiples sistemas. Las utilidades de las técnicas fotoacústicas son diversas y el estudio y aplicación de los particulares mecanismos de generación fotoacústica y su detección será un área de investigación fructífera específicamente en el área de polímeros. Estos son heteropolímeros, es decir, polímeros compuestos por una secuencia de muchas unidades funcionales diferentes. Algunas veces sucede que el mismo heteropolímero a bajas temperaturas se dobla o se traslapa de una forma única, pero puede ocurrir que en otros casos se pueda hacer más de un traslape. Así que al superimponer varias capas, consideramos el material como un sistema complejo. Este sería un campo de investigación muy interesante

para determinar o definir las propiedades térmicas finales del material terminado y es muy llamativo porque los sistemas podrían tener un comportamiento interesante: un pequeño cambio en la forma del sistema puede desordenar completamente el comportamiento macroscópico y obtener resultados excepcionales como, por ejemplo, la determinación del tiempo de difusión τ_D por un sistema en un macroestado dado antes que "salte" al siguiente macroestado.

Así mismo el presente trabajo resalta la potencialidad de monitoreo cuando se calcula la fase de la señal fotoacústica a fin de obtener, en profundidad, el perfil de los parámetros ópticos y térmicos de una muestra. El método demostró su capacidad para separar y aislar los espectros de absorción en sistemas que puedan ser considerados como sistemas de dos capas, como es el caso de una hoja vegetal, de un polímero o de un sistema crecido por capas. Una información importante a través de esta metodología, fue el encontrar el desplazamiento de los ángulos de fase, entre las señales fotoacústicas, de dos capas. En el conocimiento de que la mayoría del material de polímeros sintéticos está conformado por orientaciones laminares, es de gran interés investigar los tiempos de desexcitación y el tiempo de difusión de cada una de esas capas, mediante un análisis de perfil de profundidad. Pensamos que la versatilidad y sensibilidad de la técnica nos permita estudiar características muy especiales como aquellos nuevos materiales de polímeros conductores, "spin glasses" u otros sistemas complejos.

Dentro del análisis en material biológico, primeramente se puede ver la versatilidad de la técnica OPC en estudios con plantas, resaltando el poder de la técnica en el sentido de realizar estudios "in situ" e "in vivo". Además de estos hechos, la técnica requiere del mínimo de preparación previa de la muestra.

Cuando nos referimos a medidas realizadas "in situ" e "in vivo" queremos decir que estamos trabajando con una planta en sus condiciones reales de vida. Se han elaborado estudios de cambios en las actividades fotosintéticas de una hoja cuando es cortada de su tronco {Daniel Acosta-Avalos, Tesis de Doctorado 1996}. Una tasa de oxígeno (relacionada con el efecto negativo) disminuye con el tiempo, mostrando el efecto de la deshidratación sobre las actividades fotosintéticas, siendo similar al efecto en discos cortados de hojas vegetales expuestos a la atmósfera (que fue una manera utilizada en medidas anteriores a la técnica OPC).

Se demuestra la gran importancia de las medidas "in vivo" e "in situ", permitiendo un monitoreo de las actividades fotosintéticas de plantas mediante cambios en sus condiciones ambientales y morfológicas o cuando queremos comparar las actividades fotosintéticas de plantas, dado que la productividad de una planta está íntimamente ligada a la producción de oxígeno.

Con la aplicación altamente especializada de las técnicas fototérmicas se abren muchas perspectivas de investigación en estos dos campos de trabajo: POLIMEROS Y BIOPOLIMEROS.

APENDICE A

En este apéndice describiremos el desarrollo, a través del tiempo, de un gran número de técnicas experimentales y métodos de prueba, especialmente las descritas en [3,4] para determinar las propiedades térmicas de materiales en general y de polímeros en particular, especialmente de conductividad térmica y difusividad térmica. Sin embargo, solo mencionaremos los principios generales y las ventajas y desventajas de las técnicas más comunes.

A.1. Conductividad Térmica.

Una inspección a la ecuación que define la conductividad térmica hace suponer que esta es una propiedad experimental obtenida rápidamente, ya que las dos cantidades requeridas, flujo de calor y gradiente de temperatura, pueden medirse fácilmente y con gran precisión. Pero, examinando los datos de la literatura disponible para materiales idénticos o aproximadamente idénticos, indican grandes diferencias en las conductividades térmicas reportadas. Por ejemplo, al aumentar la temperatura los valores para el poliestireno de diferentes reportes indican inicialmente cómo la conductividad térmica se incrementa suavemente, luego decrece o registra una drástica discontinuidad en la vecindad de los 100°C, que es la región de temperatura de transición del vidrio.

Estas discrepancias suelen ser posibles debido a las diferencias entre los polímeros estudiados, como peso molecular, distribución del peso molecular, grado de cristalinidad (en el caso de polímeros cristalinos), u orientación. Pero, discrepancias similares han sido encontradas en otras clases de materiales. *Es claro que la medición de la conductividad térmica involucra considerable incertidumbre experimental.*

Consideraciones experimentales

La ecuación que determina la conductividad térmica se puede representar por

$$\kappa = \frac{Q}{A} \left(\frac{x_2 - x_1}{T_2 - T_1} \right) \quad (\text{A.1})$$

donde Q es la potencia (W) a través de la sección transversal A de la muestra (m^2), T_2 y T_1 son las temperaturas en los puntos x_2 y x_1 , respectivamente.

La Ec. (A.1) implica flujo de calor unidireccional en la dirección x . Esta geometría es más fácil en dispositivos de conductividad térmica para polímeros.

La Ec. (A.1) indica que κ puede determinarse si:

1. La potencia Q es conocida. Ya que la potencia es generada usualmente por un calentador eléctrico de cualquier clase en contacto con el espécimen, esta medición involucra potencia o producto de la corriente por el voltaje. El problema surge en prevenir pérdidas de calor y asegurar que la medida de Q es de por sí responsable para la medida del gradiente de temperatura.

2. El área de la sección transversal correspondiente a la potencia medida Q es conocida. Esto probablemente es el menor problema de medición en la mayoría de las circunstancias.

3. Las temperaturas T_2 y T_1 en los puntos x_2 y x_1 son conocidas. Nuevamente, en principio, estos son al parecer mediciones triviales. Pero, en la práctica, la diferencia $x_2 - x_1$ es el espesor de la muestra, y es virtualmente imposible asegurar que las medidas de T_2 y T_1 corresponden a las superficies de la muestra. Las temperaturas se miden a menudo usando termopares inmersos en un material altamente conductor cerca de la superficie del espécimen. Bajo la mayoría de circunstancias estas superficies no son o no pueden estar perfectamente pulidas y existe una significativa resistividad en el contacto, lo cual da usualmente un error en la medida de la conductividad térmica.

4. La condición de estado estacionario es establecida. Esta es una condición fácilmente lograda aunque se toma un tiempo largo.

5. Se ha obtenido la condición de flujo de calor unidireccional a través del área de la sección transversal de la muestra. Esta es una condición particularmente difícil de hallar en la práctica, que requiere un buen análisis matemático para guiar la construcción de dispositivos experimentales de confianza. Desafortunadamente, aún en casos donde el análisis matemático es viable, es experimentalmente impráctico monitorear suficientes puntos para asegurar el patrón de flujo deseado. Estos problemas se incrementan al tratar con polímeros debido a sus características inherentes de aislamiento.

Antes de obtener los valores de la conductividad térmica, se deben resolver tres problemas experimentales importantes [3.4]:

- medición de la potencia
- certeza de que exista flujo de calor unidireccional
- determinación del gradiente de temperatura.

La geometría general de la muestra está gobernada por el flujo de calor unidireccional. Las únicas dos geometrías prácticas son las del sólido cortado con dos caras paralelas y el flujo perpendicular a estas caras (Fig. 1a), la más comúnmente usada en polímeros; o un cilindro circular recto con flujo de calor en

la dirección radial y perpendicular al eje (Fig. 1b), el cual es poco usado en polímeros.

Debido a la baja conductividad térmica de polímeros, la oblea (o radio del cilindro) es usualmente delgada, de manera que las pérdidas de calor perpendiculares al flujo de calor deseado son minimizadas y la caída de temperatura ΔT no es excesiva. Por eso, la forma preferida del espécimen es usualmente un disco delgado con las caras paralelas y es menos común el de un cilindro coaxial o varilla delgada.

Con base en estas consideraciones, es aceptable que el espesor más pequeño (o radio) sea el que proporcione una medición conveniente y garantizable de ΔT . Pero, aún con relaciones óptimas de espesor-a-área para una muestra cortada en forma de disco (o de radio-a-longitud para una muestra cilíndrica), ocurre que haya altas pérdidas inaceptables de calor. Estas pérdidas pueden ser corregidas teórica o matemáticamente solamente para casos muy especiales. Tales correcciones no son óptimas para altos polímeros, especialmente cerca o por encima de la temperatura del laboratorio.

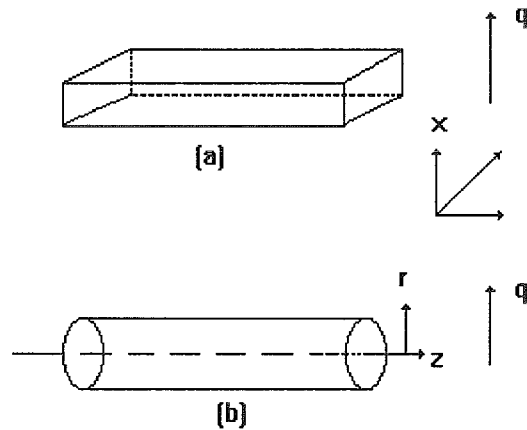


Fig.1. Patrones de flujo unidireccional de calor: (a) caras paralelas al flujo de calor axial; (b) cilindro circular con flujo radial de calor.

Las correcciones experimentales han sido agrupadas bajo la designación global del método de barra de Forbes [12,13]. Estos métodos son más apropiados para

materiales de alta conductividad térmica, como los metales, aunque hay al menos una aplicación para el sistema de polímeros [2].

Las pérdidas de calor son eliminadas experimentalmente utilizando calentadores auxiliares o barreras para fijar la temperatura del espécimen.

Debido a que la conductividad térmica del espécimen polimérico es aproximadamente menor en tres órdenes de magnitud que la del metal, la caída de temperatura medida a través de la muestra es, levemente mayor que el correspondiente al espesor real de la muestra. En la práctica, este no es el caso si se trata de caras no paralelas, espacios de aire, imperfecciones superficiales, etc.; las resistencias de contacto siempre están presentes y son significativas. En consecuencia, la caída de temperatura medida es bien grande y en correspondencia la conductividad térmica calculada es muy pequeña.

Los dos métodos más comunes utilizados para mejorar el contacto muestra-placa, y por tanto reducir la resistencia de contacto, son la aplicación de una capa delgada de grasa conductora (tal como grasa de silicona dopada con óxido metálico) y la aplicación de presión. Además, muchos polímeros pueden calentarse en un arreglo de emparedado metal-muestra bajo presión leve, sobre la temperatura de transición del vidrio o punto de ablandamiento, por lo cual la muestra se junta íntimamente a las placas metálicas. Luego: grasa, presión y calentamiento son métodos aceptables, aunque su aplicación no elimina del todo la resistencia de contacto sino que la reduce a niveles bajos aceptables.

El problema puede resolverse con el procedimiento dado en [14].

Con referencia a la Ec. (A.1), la resistencia total correspondiente a la diferencia de temperatura medida ΔT , se acepta como la suma de la resistencia de la muestra y la resistencia de contacto, esto es,

$$\frac{\Delta T}{Q} = \frac{\Delta x}{\kappa A} + \text{resistencia de contacto} \quad (\text{A.2})$$

Si se asume que la resistencia de contacto es independiente del espesor de la muestra, un respaldo basado en los resultados experimentales [14], la Ec. (A.2) implica un gráfico de $\Delta T/Q$ vs Δx que daría una línea recta con pendiente $(1/\kappa A)$ y un intercepto igual a la resistencia de contacto.

A.2 Métodos de prueba.

El principio del patrón de flujo de calor axial y diseño de placa plana está ilustrado en la Fig. (1a). En esta categoría, de placa plana, son de uso general una gran variedad de aparatos; los más ampliamente usados son los siguientes:

1. Método protegido de placa caliente .

La placa caliente protegida (Fig. 3) es simétrica con respecto a la dirección axial e, idealmente, hay cantidades iguales de flujo de calor a través de cada muestra. Esto

en la práctica puede ser difícil de lograr debido a la convección y a otros efectos. Los elementos son usualmente de sección transversal circular y una placa de distribución de calor de alta conductividad térmica es incluida entre el calefactor y las muestras.

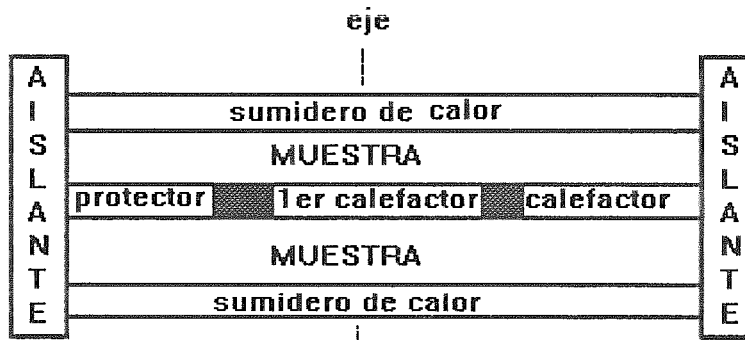


Fig. 3. Diagrama esquemático de un dispositivo de placa protegida.

El sandwich "muestra-calentador primario-muestra" está hecho lo más delgado posible, pero aún así hay pérdidas substanciales de calor del 10% o más.

Su propósito es consolidar la temperatura en la parte lateral del calentador primario y en la interface del protector del calentador, eliminando de esa manera pérdidas radiales de calor, creando un patrón de flujo de calor unidireccional en las muestras por arriba y por abajo del calentador primario. Después de alcanzar el estado estacionario, que se evidencia cuando ya no hay más cambios de temperatura dentro de las muestras, se mide la potencia al calentador primario y la caída de temperatura a través de la muestra; la conductividad térmica se obtiene ahora utilizando la Ec. (A.1).

Un refinamiento importante al método de la placa caliente protegida es la inclusión de un protector de calentador secundario, en forma de cascarón concéntrico, a lo largo de las superficies laterales del sandwich desde el sumidero superior al inferior.

El espacio entre el sandwich y el protector de calentador secundario es importante y es optimizado para obtener una alta resistencia térmica o pequeña "ventana" entre el sandwich y el exterior. Este diseño es recomendado por la ASTM para mediciones, donde las temperaturas de trabajo son de 25 °C o más, por arriba o

por abajo de la temperatura del laboratorio [15] y es especialmente importante para mediciones de polímeros por encima de los 50 °C.

2. Método doble-protégido de placa caliente.

El diseño de una segunda placa caliente se muestra en la Fig. 4.

Este dispositivo utiliza un arreglo sencillo y no es simétrico con respecto a la dirección axial. Tanto el calentador protegido, como antes, y el calentador posterior protegido son alimentados independientemente del calentador primario y sus temperaturas son controladas tan cerca como sea posible al del calentador primario. Si las temperaturas se corresponden, la temperatura que fluye desde el calentador primario es en una sola dirección (hacia arriba en la Fig. 4) y unidireccional. Bajo estas condiciones, la potencia total medida hacia el calentador primario representa el flujo a través del área medida de la muestra simple. Este sistema es más fácil de controlar a las temperaturas deseadas que la del segundo calentador del sistema anterior.

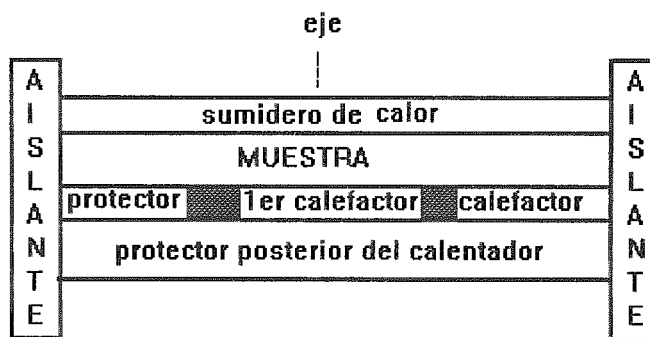


Fig. 4. Diagrama esquemático de un dispositivo de placa caliente doble protegido.

3. Método de flujómetro de calor protegido.

Los dos métodos previos son determinaciones absolutas de conductividad térmica, esto es, todas las cantidades requeridas para la aplicación de la Ec. (A.1) son medidas directamente. Un método comparativo ampliamente utilizado se ilustra esquemáticamente en la Fig. 5. Este diseño es la base de un procedimiento ASTM [16]; está caracterizado por un transductor de flujo de calor, un sensible dispositivo que produce una salida eléctrica proporcional al flujo de calor. El dispositivo de flujómetro de calor funciona de tal manera que hay un flujo de calor estacionario y constante a través del espécimen, entre las dos placas calefactoras,

pero a diferentes temperaturas. El transductor de flujo de calor debe ser calibrado con patrones de conductividades térmicas conocidas, similares a aquellos de pruebas de polímeros.

La conductividad térmica se calcula utilizando la expresión

$$\kappa = SE \cdot \frac{x_2 - x_1}{T_2 - T_1} \quad (\text{A.3})$$

donde S es la sensibilidad (constante de calibración) del transductor de flujo de calor ($\text{W/m}^2\text{V}$), E es la salida de flujo de calor del transductor (V) y $\left(\frac{x_2 - x_1}{T_2 - T_1}\right)$ tiene el mismo significado que el de la Ec. (A.1).

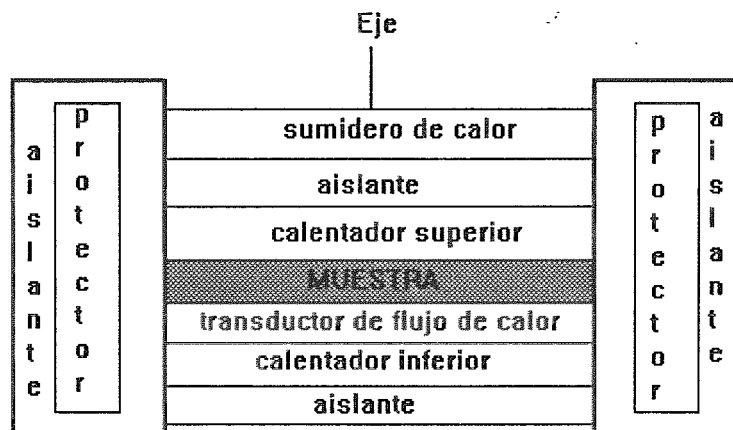


Fig. 5. Diagrama esquemático del dispositivo de flujómetro de calor protegido, el transductor simple, en configuración de una cara.

4. Método Radial de flujo de calor.

Se puede utilizar un patrón de flujo unidireccional con simetría radial para medir la conductividad térmica. Los dispositivos basados en este método se usan ampliamente para medir altas temperaturas de metal y materiales cerámicos pero raramente en materiales poliméricos. El calentador, la muestra y el sumidero de calor son coaxiales y se indican en la Fig. 6.

De manera que, si la potencia se aplica al calentador, el calor fluye en direcciones radiales hacia el sumidero de calor, independiente de las direcciones axiales o angulares. Las temperaturas del calentador o del sumidero de calor son ajustadas a los niveles deseados y, bajo condiciones estacionarias, se miden las temperaturas

en las interfaces muestra-calentador y muestra-sumidero de calor. La conductividad térmica es calculada de la forma integrada de la ley de Fourier, en coordenadas circulares:

$$\kappa = \frac{Q}{2\pi L} \cdot \frac{\ln(r_2/r_1)}{(T_2 - T_1)} \quad (\text{A.4})$$

donde Q es la potencia suministrada al calentador, L es el largo de la muestra, r_2 y r_1 son los radios y T_2 y T_1 son las temperaturas de las superficies exterior e interior de la muestra, respectivamente.

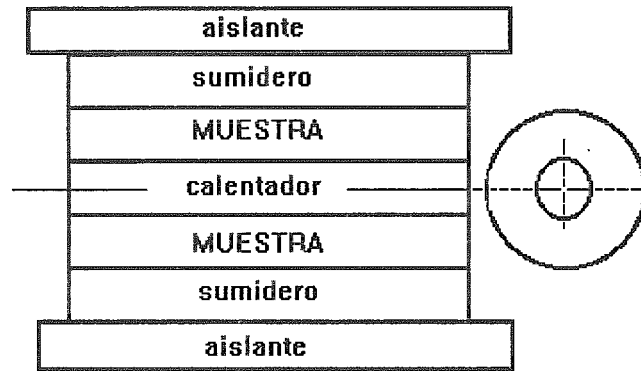


Fig. 6. Diagrama esquemático del dispositivo de flujo de calor real.

5. Métodos de flujo de calor transiente.

Una desventaja se presenta en los métodos de flujo radial y axial determinada por el tiempo extremadamente largo para obtener esas condiciones. Bajo ciertas circunstancias la conductividad térmica se determina por métodos transientes, donde los tiempos de prueba son más cortos. Sin embargo, las condiciones de frontera son difíciles de analizar teóricamente y a menudo son utilizados para propósitos de cálculo.

6. Método de línea de fuente (o alambre caliente).

En un alambre infinitamente largo de espesor cero, sumergido en un material de dimensiones infinitas, se puede demostrar que [17] si en $t=0$ una rata de calor q' por unidad de longitud es generada en el alambre, la temperatura en un tiempo algo más tarde t , a una distancia radial r del alambre caliente, esto es, $T(r,t)$ está dada por

$$T(r,t) = \frac{q'}{4\pi\kappa} \int_{r^2/4\alpha t}^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} du \quad (\text{A.5})$$

Para el caso especial en que $r=0$ se tiene:

$$\kappa = \frac{q'}{4\pi} \frac{\ln t_2 - \ln t_1}{T_2 - T_1} \quad (\text{A.6})$$

Los elementos básicos se muestran en la Fig. 7., donde se asume que la fuente de la línea del alambre caliente y los alambres del termopar están soldados juntos en el punto de contacto.

Si las condiciones y el diseño experimental han sido seleccionados correctamente, la Ec. (A.6) se ajusta a rangos de tiempo limitados. Hasta hoy, este método ha encontrado mucho uso en materiales refractarios con conductividades térmicas de cerca de $1-5 \text{ W/(m.K)}$.

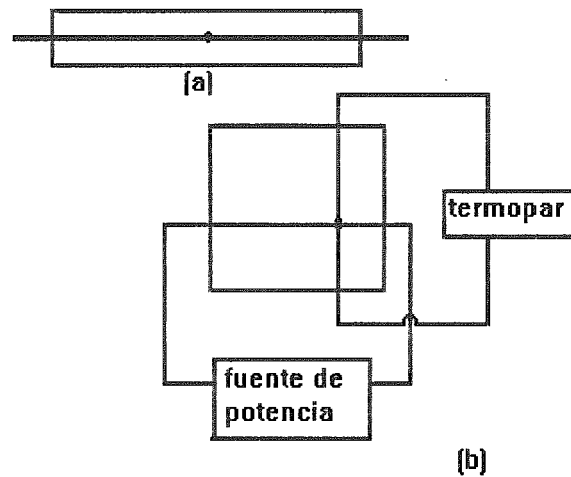


Fig. 7. Diagrama esquemático de los elementos de la fuente de línea (alambre-caliente). (a) vista lateral; (b) vista superior.

7. Método de fuente plana.

En una placa semi-infinita donde $0 \leq x \leq \infty$, si en $t=0$ fluye una rata de calor constante q por unidad de área, generada en la superficie $x=0$, se muestra que la temperatura algún tiempo después en un punto interior x , esto es, $T(x,t)$, está dada por

$$T(x,t) = \frac{2q(\alpha t)^{1/2}}{\kappa} \operatorname{ierfc} \left[\frac{x}{(4\alpha t)^{1/2}} \right] \quad (\text{A.7})$$

donde *ierfc* es la función de error inversa. Para $x=0$, la Ec. (A.7) toma la forma sencilla

$$T(0,t) = \frac{2q}{\kappa} \left(\frac{\alpha t}{\pi} \right)^{1/2} \quad (\text{A.8})$$

Sin embargo, si la temperatura es medida como una función del tiempo en $x=0$ o puntos interiores, es posible determinar simultáneamente tanto la conductividad térmica como la difusividad térmica.

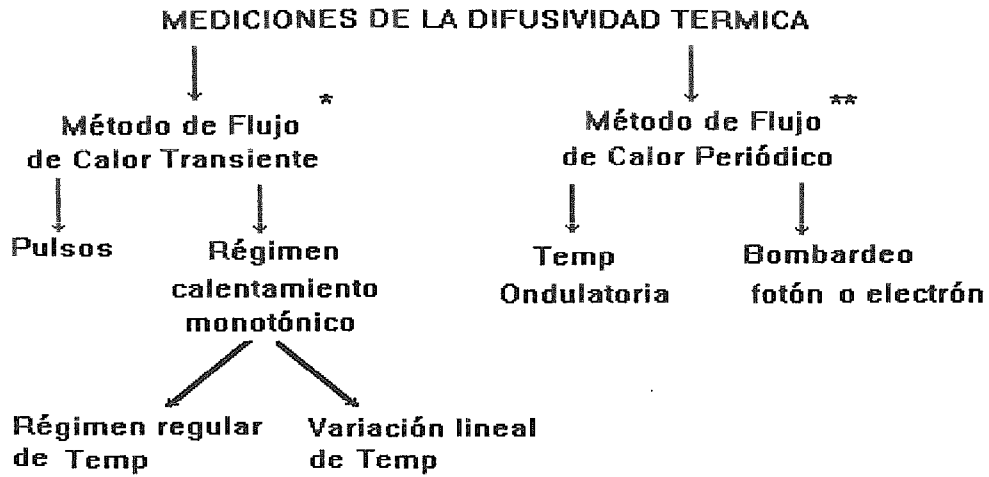
El método de fuente plana fue originalmente aplicado a la medición de materiales refractarios [18], así como el método de fuente de línea. Al menos, el método de fuente plana ha sido aplicado a sistemas poliméricos [1] y probablemente se incrementará en el futuro.

A.3 Difusividad térmica.

Con referencia a la definición de la difusividad térmica ésta es una cantidad de medición más fácil que la conductividad térmica, y es a menudo cierto desde el punto de vista experimental. Esto es así, debido a que no es necesaria la medición de un flujo de calor con los problemas adicionales de prevención de pérdida de calor y no es necesario establecer condiciones estacionarias. Por eso la medición puede ser rápida.

Desde un segundo punto de vista, referente a la exactitud de la medición de la difusividad térmica comparada con la conductividad térmica, se ve en [19] que la temperatura transiente $(\partial T/\partial x)$ puede medirse con la misma precisión que el flujo de calor q , ya que las resistencias de contacto son del mismo orden de magnitud en ambos casos. En la práctica, las mediciones de las difusividades térmicas y las conductividades son usualmente de exactitudes comparables.

Las mediciones de la difusividad térmica pueden clasificarse en los siguientes grupos y subgrupos, de acuerdo con el siguiente esquema:



* El método de flujo de calor transiente presenta las siguientes desventajas:

1. Los materiales transparentes o translúcidos requieren de un espécimen de arreglo multicapa.
2. Bajo límite de aplicabilidad que es del orden de $10^{-7} m^2/s$
3. La repentina energía radiante es absorbida en una capa muy delgada, en la parte frontal de la muestra y causa excesivo calentamiento.

** El método de flujo de calor periódico presenta las siguientes desventajas:

1. El análisis matemático y el análisis de datos es complejo.

APENDICE B

Discusión sobre las características térmicas de los polímeros.

En este Apéndice se discutirán con más detalle las características térmicas de polímeros en general, que constituyen la base teórica de nuestros estudios realizados y suministran además amplias perspectivas de investigación.

B.1 Conductividad Térmica y Difusividad Térmica.

Los valores de la conductividad térmica y de la difusividad térmica de homopolímeros es más baja que la de los metales o cerámicas; el rango de la conductividad térmica es del orden de $0.10-0.50 W/(m.K)$ [1].

Como regla general, los polímeros cristalinos tienen difusividades y conductividades más altas que los polímeros amorfos, reflejando el aumento del orden y densidades más altas, lo cual permite caminos más óptimos para el transporte térmico. Las difusividades y conductividades térmicas de todos los polímeros son altamente modificadas por una segunda fase, no polimérica, tales como los empastes de relleno.

Así, los rellenos de resina epóxica de aluminio tienen conductividades térmicas por encima de $1.0 W/(m.K)$ y, por el contrario, las espumas de poliuretano tienen conductividades térmicas tan bajas como $0.016 W/(m.K)$ [1].

Para un sistema polimérico dado, la dependencia de la conductividad térmica o difusividad térmica sobre la temperatura es de gran significado, tanto en la parte científica como en las aplicaciones en ingeniería. Se han reportado considerables discrepancias en resultados de varios investigadores, probablemente debido a dos factores: los polímeros reportados pueden tener el mismo nombre pero difieren considerablemente en las características físicas y por tanto en las propiedades térmicas y se han utilizado técnicas experimentales diferentes y de control de error experimental. A pesar de eso, de estos resultados ha surgido un esquema cualitativo de la dependencia de la temperatura en la conductividad y en la difusividad térmica.

En polímeros amorfos la conductividad térmica se incrementa lentamente en la región vidriosa, es constante o decrece lentamente en la región elástica (caucho), nuevamente se incrementa lentamente en la región de flujo de derretimiento y lleva un decrecimiento más o menos abrupto en la región de temperatura de transición del vidrio.

En polímeros cristalinos la conductividad térmica decrece estacionariamente a medida que se acerca al punto de fusión y por otra parte se comporta de una manera análoga a los polímeros amorfos. Este comportamiento ha sido discutido por varios investigadores [5,8], usualmente en términos de conducción de calor por propagación de onda longitudinal a lo largo de las columnas vertebrales de las cadenas, por el efecto de vibraciones transversales e incremento de movilidad segmental sobre la propagación de la onda longitudinal, y, en el caso de polímeros cristalinos, la importancia relativa de fases cristalinas y amorfas.

En polímeros amorfos la difusividad se observa con decrecimiento lento en la región del vidrio; se rompe suavemente a la temperatura de transición del vidrio y se mantiene esencialmente constante en la región elástica, y decrece lentamente en la región de flujo de fundición. En polímeros cristalinos la difusividad térmica tiene características similares pero despliega un mínimo relativamente profundo en el punto de fundición.

Virtualmente ningún estudio ha sido reportado donde las propiedades térmicas sean medidas continuamente desde las regiones vítreas, pasando por el elástico y hacia las regiones de flujo de fundición, dando así una oportunidad para investigar los efectos de la fenomenología transicional sobre la conductividad y difusividad térmica. Aún más, no han aparecido reportes que involucren la difusividad térmica de las fundiciones poliméricas. Solamente unos pocos reportes han involucrado mediciones tanto de la conductividad térmica como de la difusividad térmica sobre las mismas muestras poliméricas y ningún estudio ha sido reportado donde un parámetro molecular, tal como el peso molecular, haya sido variado sistemáticamente.

Aunque la difusividad térmica y la conductividad térmica están relacionados por la bien conocida expresión $\alpha = \kappa/\rho C_p$ y que también es posible calcular la difusividad térmica de valores medidos de la conductividad térmica, utilizando valores publicados de capacidad calorífica y densidad, este método está lleno de dificultades donde estén involucrados los sistemas poliméricos. Esto es así, ya que los parámetros tales como peso molecular o tasa de calentamiento experimental, varían de un polímero a otro polímero y de un experimento a otro.

La inquietud de la dependencia de la conductividad térmica sobre el peso molecular ha recibido gran atención tanto experimental como teórica. Los estudios experimentales más importantes incluyen los realizados sobre fragmentos de poliestireno [8,10], sobre polietileno lineal y poliestireno fundido [5], sobre poli(metil metacrilato) y sobre polietileno [11].

En todos los casos se encontró que la conductividad térmica se incrementa con el peso molecular. Sin embargo, no hay consenso general sobre el mejor método de la aproximación teórica o del tratamiento de los datos. Se describe un análisis dimensional aplicado en [12,13]. También se ha desarrollado una teoría para

predecir la influencia del peso molecular y la orientación molecular sobre la conductividad térmica [5,14]. Esta teoría relaciona la conductividad térmica con la raíz cuadrada del peso molecular para pesos moleculares bajos y predice gradualmente menor dependencia de la conductividad térmica sobre el peso molecular a mayores pesos moleculares. Esto parece confirmarse por el estudio del polietileno lineal y poliestireno derretido, aunque han surgido algunas objeciones [5]. La sugerencia [15] de que la relación apropiada es a través de la raíz cuadrada de ambos, tanto de la conductividad térmica como del peso molecular no parece ser satisfactoria [16]. Recientemente, se ha propuesto una teoría para la difusividad térmica [17], utilizando la ecuación Bridgeman [5] para relacionar la velocidad del sonido en un polímero con la difusividad térmica. Aunque esta teoría ha mostrado estar de acuerdo con los datos experimentales para el poly(metil metacrilato), ésta no tiene amplia aplicabilidad.

El efecto de la distribución del peso molecular sobre la conductividad térmica no ha recibido atención. Se hizo un intento sistemático para determinar el efecto del peso molecular, distribución de peso molecular, y divisiones de la conductividad térmica [10]. Varias series de polietileno comercial y muestras de polipropileno fueron caracterizadas inicialmente mediante la permeación de gel cromatográfico, reportando también la densidad y el índice de fundición. Pero, las distribuciones de peso molecular de estas muestras son muy amplias y no son del todo uniformes dentro de las series dadas. Aún más, la distribución de peso molecular y grado de longitud de la cadena ramificada se incrementa con el aumento del peso molecular para estas muestras, de manera que los efectos de elementos particulares de la arquitectura molecular sobre la conductividad térmica no pueden definitivamente estar determinados. Aún así, los autores [10] concluyeron que la conductividad térmica es una función compleja de la distribución del peso molecular y de ramificación de cadena larga.

El asunto de la dependencia de la conductividad térmica sobre la ramificación no ha sido estudiada sistemáticamente y, en realidad, solo unos pocos comentarios han aparecido relacionados con este aspecto importante.

La fundición del polietileno ramificado exhibe una baja conductividad térmica comparada con las muestras no ramificadas de aproximadamente el mismo peso molecular, lo cual es atribuido al decrecimiento en la densidad cadena-a-cadena. En un estudio primordialmente dedicado al efecto de la radiación sobre la conductividad térmica del polietileno, fueron encontrados valores bajos de conductividad térmica [6] de polietilenos ramificados. Los polímeros ramificados exhiben más bajas conductividades térmicas que los polímeros no-ramificados [14], pero los datos son insuficientes para probar adecuadamente esta teoría [5]. En un estudio sobre polietileno fundido lineal y ramificado [9] se encontró una dependencia lineal de la conductividad térmica sobre la temperatura así como

también valores más bajos de la conductividad térmica para polímeros ramificados. La conductividad térmica del polietileno depende del grado de ramificación de cadena-larga [10].

Entre los temas estudiados más importantes han sido los efectos de la cristalinidad, orientación y anisotropía. Los polímeros cristalinos tienden a tener las más altas conductividades térmicas y difusividades térmicas que los polímeros amorfos. Un buen ejemplo se muestra para el polietileno de baja, media y alta densidad donde incrementando los valores de la cristalinidad desde cerca del 50 al 90% están acompañados por un incremento de la conductividad térmica y de la difusividad térmica en valores de 0.33 a 0.52 W/(m.K) y de 0.14×10^{-6} a 0.23×10^{-6} m²/s, respectivamente. La interpretación de estos datos es tal vez complicada por el hecho de que el polietileno de baja densidad es, en cierta forma, ramificado. La difusividad térmica de poli(etileno tereftalate) recocido y amorfo, tiene la característica de que es más cristalino y tiene un valor más alto en cerca del 30%. Como regla general de la arquitectura molecular los elementos que tienden a incrementar su volumen libre o a disminuir el orden molecular, tales como los grupos anexos voluminosos o ramificados, respectivamente, o pasos en los procesos que reducen la cristalinidad, como el templado, pueden llegar a reducir la conductividad térmica y la difusividad térmica.

La orientación molecular tiene también un efecto significativo sobre la conductividad térmica y presumiblemente también sobre la difusividad térmica. Generalmente, los valores de la conductividad térmica pueden incrementarse a lo largo de la dirección de orientación o dirección de maquinado y disminuirse en direcciones cruzadas. Por ejemplo, el caucho vulcanizado muestra incrementos por encima del 50% en la dirección de estiramiento [18] y un polímero cristalino tal como el poli(metil metacrilato) muestra incrementos por encima del 20% [7].

Como regla general, a medida que la conductividad térmica o la cantidad de fases no-poliméricas se incrementan, la conductividad térmica de los compuestos se incrementa [policarbonato de vidrio reforzado y poli(etileno terftalate) y resinas epóxicas rellenas de mica]. Por otra parte, los plastificadores generalmente reducen la conductividad térmica del polímero original, más o menos en proporción a la concentración de plastificante.

Así, la conductividad térmica del poli(vinil cloruro) medido a 50 °C decrece monotónicamente desde 0.163 hasta 0.143 W/(m.K) con adición continua del 40% de contenido de plastificante [4].

Las espumas constituyen una clase especial importante de sistemas poliméricos de multifase y sus comportamientos de la conductividad térmica son interesantes como complejas. La conductividad térmica de las espumas pueden ser muy bajas, en algunas considerablemente más bajas que el aire.

Considerando primero los valores de la conductividad térmica de las espumas, un mínimo valor para una espuma con densidad $d = 64 \text{ kg/m}^3$ es de 0.040 W/(m.K) . Este es un fenómeno general usualmente observado en densidades entre 25 y 40 kg/m^3 , aunque puede ser más alto. Sobre estos valores de densidad, la transferencia de calor es principalmente por conducción solamente y la conductividad térmica de la espuma decrece con incrementos en cantidades de espuma con fase menos densa, correspondiente a la disminución de densidad. Sin embargo, a valores más bajos de densidad, la transferencia de calor por radiación viene a ser apreciable y la aparente conductividad térmica comienza a incrementarse con la disminución de la densidad.

Por eso el balance entre transferencia de calor por conducción y radiación resulta en un mínimo valor de la conductividad térmica y para aplicaciones aislantes en un valor óptimo de la densidad para un sistema dado.

B.2 Capacidad calorífica por unidad de volumen.

Los valores representativos de la capacidad calorífica por unidad de volumen están en un rango de 850 a 2400 J/(kg.K) (aproximadamente en un factor de tres). Las diferencias están asociadas usualmente con la composición molecular del polímero y un poco menor con su arquitectura molecular, aunque la cristalinidad es importante.

La dependencia de la temperatura en la capacidad calorífica es de gran importancia. En general, se observa una pequeña discontinuidad en la temperatura de transición del vidrio, T_g , seguido de un pico relativamente largo en el punto de fusión, T_m , debido al calor latente de fusión de los dominios cristalinos. Para un polímero amorfo, por supuesto ningún pico es observado. Todos los polímeros presentan una dependencia similar de temperatura, aunque la curva se ajusta horizontalmente a lo largo del eje de temperatura, dependiendo sobre dónde ocurren T_g y T_m y verticalmente a lo largo del eje de la capacidad calorífica, dependiendo sobre los valores absolutos de la capacidad calorífica en sí misma.

Para un polímero dado, el peso molecular tiene un pequeño pero apreciable efecto sobre la capacidad calorífica. Por ejemplo, la capacidad calorífica de fracciones de poliestireno decrece con el incremento del peso molecular y se estanca a altos pesos moleculares [9].

La historia térmica de un polímero puede influenciar la capacidad calorífica por unidad de volumen, algunas veces en forma significativa. Por ejemplo, si un polímero amorfo se temple desde el fundido hasta el estado vítreo, su volumen específico es mayor que el de la muestra que haya sido recocida sobre el mismo rango de temperatura.

Se espera que la muestra templada tenga una más alta capacidad calorífica y hay evidencia que soporta esta conclusión [19].

En forma similar, los rangos de enfriamiento pueden afectar el grado de cristalinidad así como la cantidad de recristalización que tiene lugar en el recalentamiento sobre la temperatura de transición del vidrio.

B.3 Expansión lineal térmica.

Los valores de la expansión térmica lineal tienden a ser altos, especialmente en comparación con las cerámicas y la mayoría de los metales. De aquí que esta propiedad, aparte de su inherente interés científico, tiene considerable importancia práctica, particularmente en el proceso de polimerización y en estructuras compuestas donde las fases metálicas o cerámicas están presentes.

Los numerosos valores reportados de la expansión térmica lineal para muchos sistemas poliméricos probablemente reflejan tanto la facilidad de su medición como su relativa importancia. Sin embargo, pocos estudios sistemáticos han aparecido de la dependencia de parámetros moleculares tales como el peso molecular, distribución del peso molecular y ramificación. Tal vez, el efecto de orientación. Como regla general la expansión lineal se incrementa en direcciones paralelas al eje de orientación o dirección de maquinado y decrece en direcciones perpendiculares al eje de orientación, comparado con la masa del polímero no-orientado.

La dependencia de la temperatura de la expansividad térmica lineal para amorfos típicos y polímeros cristalinos es similar o idéntica a la dependencia de la temperatura del volumen específico, y muchas de las características cualitativas de la expansión térmica puede ser entendida en términos del volumen específico.

B.4 Referencias (Apéndice A y Apéndice B).

- [1] P. K. Chung and M. L. Jackson, *Ind. Eng. Chem.* **46**, 2563 (1954)
R. C. Steere, *J. Appl. Phys.*, **37**, 3338 (1966).
A. Trainor, *Polymer* **23**, 1108 (1982).
R. P. Tye, de., *Thermal Conductivity*, vols. 1 and 2, Academic Press, New York, 1969
D.Hands, *Rubber Chem. Technol.***50**, 480 (1977)
K. Eiermann and K. H.Hellwege, *J. Polym. Sci*, **57**, 99 (1962)
Annual Book of ASTM Standards, vol.09.02, Standard F433-77, pp. 735-741; vol. 04.06, Standard C518'85, American Society of Testin Materials, Philadelphia, Pa., 1986, pp. 197-213.
- [2] T.R. Fuller and A. L Fricke, *J. Appl. Polym. Sci.* **15**, 1729 (1971)
- [3] J. C. Ramsey, III, A. L. Fricke, and J. A. Caskey, *J. Appl. Polym. Sci.* **17**, 1597 (1973)
- [4] *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 04.06, Standard C177-85, ASTM, Philadelphia, 1986, pp 21-36.
- [5] H. S. Carslaw and J.C. Jaeger, *Conduction of heat in solids*, Oxford University Press, Oxford, UK, 1959, pp. 256-261.
- [6] J. N. Tomlinson, D.E. Kline, and J. A. Sauer, *SPE Trans.* **5**, 44 (1965)
- [7] J.S. Fox and M. Imber, *J. Appl. Sci.* **12**, 571 (1968)
- [8] K. Ueberreiter and S. Nens, *Kolloid Zeitschrift* **123**, 92 (1951)
- [9] K. Ueberreiter and E. Otto-Laupenmuhler, *Z. Naturforsch.* **8a**, 664 (1953).
- [10] K. Ueberreiter and S. Purucker, *Kolloid Zeitschrift* **144**, 120 (1955)
- [11] V. P. Duschenko and co-workers, *Inzh. Fiz. Ah.* **28**, 748 (1975).
- [12] H. L. Firsch and C. E. Rogers, *J. Polym. Sci. Part C* **12**, 287 (1966)
- [13] B. A. Arutyunov, *Inzh. Fiz. Zh.* **24**, 632 (1973)
- [14] D. Hansen, R. C. Katayya, and C.C. Ho, *Polym. Eng. Sci.* **6**, 260 (1966)
- [15] P. Lohe, *Kolloid Z.Z. Polym.* **204**, 7 (1966)
- [16] D. Hansen and B.d. Washo, *Kolloid Z.Z. Polym.* **210**, 111 (1966)
- [17] J. Naghizadeh and K. Ueberreiter, *Kolloid Z.Z. Polym.* **250**, 932 (1972)
- [18] H. Tantz, *Kolloid Zeitschrift* **174**, 128 (1961)
- [19] H. Tantz, M. Glueck, G. Hartmann, and R. Lenteritz, *Plaste Kautsch.* **11**(11), 657 (1964).