

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

**CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO**

TÍTULO

**Diseño de un espectrofotómetro de dos mediciones
simultáneas para recubrimientos inhomogéneos.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:

MARCO ANTONIO DOMÍNGUEZ MIRANDA

ASESOR DE TESIS - UNAM:

DRA. CELIA A. SÁNCHEZ PÉREZ

**CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO**



CIUDAD UNIVERSITARIA NOVIEMBRE 2012.



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 ASIGNADO:

PRESIDENTE	Dr. CUEVAS CARDONA SALVADOR
SECRETARIO	Dr. GARCÍA VALENZUELA AUGUSTO
VOCAL	Dra. SANCHEZ PÉREZ CELIA ANGELINA
1er. SUPLENTE	Dr. SANT´ ANNA CUPPO FABIO LUIZ
2do. SUPLENTE	Dr. GARDUÑO MEJÍA JESÚS

Lugares donde se realizó la tesis:

CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

CCADET – UNAM

GRUPO DE SENSORES ÓPTICOS Y ELÉCTRICOS

CENTRO DE INVENSTIGACIONES EN POLÍMEROS

CIP – COMEX

Dedicatorias.

A Dios.

Por darme la oportunidad de vivir y llegar hasta este punto, por haberme dado salud, fortaleza y perseverancia para alcanzar este logro. Gracias por todos tus dones y por tu amor.

A mis padres.

Con todo cariño a ustedes porque han estado conmigo en todo momento. Gracias mama por tu apoyo en cada paso de mi vida, por fortalecer mi corazón, por tus valores, consejos y motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien. A ti papa por los ejemplos de perseverancia y constancia que te caracterizan y que me has inculcado siempre y por el valor mostrado para salir adelante. Pero más que nada gracias por su amor, los quiero con todo mi corazón y este trabajo es para ustedes.

A mis abuelitos que están en el cielo cuidándome.

A mis hermanos.

Que con su cariño me han ayudado a salir adelante. Gracias por preocuparse por su hermano menor, por compartir sus vidas conmigo, los quiero mucho y siempre les estaré agradecido.

A mis amigos.

Los cuales me apoyaron en todo este tiempo, que estuvieron en los momentos difíciles y con los que compartí muchas satisfacciones. Gracias por ser mi sostén y mi alegría. Siempre los llevaré en mi corazón.

A ti mi cielo por acompañarme en la etapa final de mi maestría, por todos los desvelos, por tus palabras de consuelo y de motivación. Te amo.

Sin ustedes a mi lado no lo hubiera logrado, tantas desveladas sirvieron de algo y aquí está el fruto. Les agradezco a todo ustedes con toda mi alma el haber llegado a mi vida, por compartir momentos agradables y difíciles, porque esos momentos son los que nos hacen crecer y valorar a las personas que nos rodean. Los quiero mucho y nunca los olvidaré.

Agradecimientos.

Al Centro de Investigaciones en Polímeros CIP – COMEX por la oportunidad de trabajar en sus instalaciones, a las personas que me asesoraron en mi estancia y que con su ayuda fue posible la realización de este trabajo, Dr. Fabio Cuppo, Dr. José Alberto y al Dr. Julián Galván.

Al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico CCADET - UNAM, por todos los conocimientos compartidos, a mis profesores por impulsar el desarrollo de nuestra formación.

A mis asesores, la Dra. Celia A. Sánchez Pérez y el Dr. Fabio Luiz Sant´Anna Cuppo, por su ayuda y sus conocimientos invaluable que me brindaron para llevara a cabo esta investigación, y sobre todo por su paciencia para esperar a que este trabajo pudiera llegar a su final.

Al CONACYT por el apoyo económico brindado durante la realización del proyecto de titulación.

Agradezco a los miembros del jurado, Dr. Salvador Cuevas Cardona, Dr. Jesús Garduño Mejía y al Dr. Augusto García Valenzuela, por las valiosas contribuciones que hicieron al trabajo final y por el tiempo que dedicaron para revisarlo, aún a pesar de tantas actividades que los ocupa.

Índice.

RESUMEN.	7
CAPÍTULO 1 – INTRODUCCIÓN.	8
1.1 Espectrofotómetros.	8
1.1.1 Principio de operación.	8
1.1.2 Componentes de un espectrofotómetro.	9
1.1.2.1 Fuentes de luz.	9
1.1.2.2 Monocromador.	10
1.1.2.3 Sensores y detectores.	10
1.1.3 Tipos de espectrofotómetros.	11
1.1.3.1 Clasificación por forma de operación.	12
1.1.3.2 Clasificación por número de haces.	13
CAPÍTULO 2 – ANTECEDENTES.	15
2.1 Propagación de la luz.	15
2.1.1 Reflexión de la luz.	15
2.1.1.1 Reflexión difusa.	16
2.1.1.2 Esferas integradoras.	17
2.1.1.2.1 Esfera integradora <i>ISP-50-8-R-GT</i> .	17
2.1.1.2.2 Esfera integradora <i>ISP-REF</i> .	18
2.1.1.3 Medición de reflectancia con esfera integradora.	19
2.1.2 Ley de Snell para la refracción.	20
2.2 Dispersión cromática.	21
2.2.1 Dispersión cromática con prisma.	22
2.2.2 Dispersión cromática con rejilla de difracción.	23
2.3 Fibras ópticas.	25
2.4 Lentes.	26
2.5 Fotodetectores.	28
CAPÍTULO 3 - ESPECTROFOTÓMETRO DE UNA MEDICIÓN.	32
3.1 Esquema general.	32
3.2 Principio de operación.	32
3.3 Calibración del espectrofotómetro simple.	33
3.4 Prototipos de una medición.	35
3.4.1 Espectrofotómetro con disco compacto (CD).	35
3.4.1.1 Mediciones y resultados.	36
3.4.2 Espectrofotómetro con rejilla de difracción holográfica.	43
3.4.2.1 Mediciones y resultados.	44

CAPÍTULO 4 - ESPECTROFOTÓMETRO DE MEDICIÓN DOBLE.	51
4.1 Esquema general.	51
4.2 Calibración del espectrofotómetro doble.	52
4.3 Prototipos.	54
4.3.1 Espectrofotómetro de doble medición con disco compacto (CD).	54
4.3.1.1 Cálculos geométricos para el sistema (CD).	56
4.3.1.2 Mediciones y resultados.	61
4.3.2 Espectrofotómetro de doble medición con rejilla de difracción holográfica (RDH).	66
4.3.2.1 Cálculos geométricos para el sistema (RDH).	68
4.3.2.2 Mediciones y resultados.	70
CAPÍTULO 5 - APLICACIONES.	72
5.1 Medición de color.	72
5.1.1 Caracterización de recubrimientos.	72
5.1.2 Caracterización de un proceso de titulación química.	79
CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO.	83
BIBLIOGRAFÍA.	86

Resumen.

En esta tesis se trata el problema de la medición de dos lecturas espectroscópicas la cual es útil en la medición de espectros de reflectancia difusa (coordenadas de color) o para el monitoreo de una referencia y una muestra con lo cual se obtiene mediciones continuas, o en tiempo real, evitando variaciones en las muestras por las condiciones de medición. Estas mediciones se realizan mediante la utilización de dos espectrofotómetros, pero el hacer esto representa una elevación de los costos de medición. Otra forma es mediante la utilización de un interruptor óptico los cuales son diseñados para la conmutación de señales en sistemas de transmisión. Estos elementos tienen interferencia entre canales, pérdidas y vida útil corta debido a sus elementos mecánicos o electromecánicos.

El objetivo principal en esta tesis es el desarrollar un espectrofotómetro doble con el cual se puedan llegar a obtener dos lecturas espectroscópicas simultáneas con una configuración sencilla con respecto a otros sistemas comerciales de una medición; utilizados en la determinación de espectros de reflectancia y transmitancia.

El arreglo utiliza una fuente de luz policromática conectada a dos fibras ópticas, dicha luz es dispersada cromáticamente por un elemento dispersor; se emplearon dos sistemas dispersores una rejilla de reflexión y una rejilla de transmisión, la luz es recolectada en diferentes zonas de una cámara CCD en arreglo lineal. Una vez recolectada la luz una rutina programada calcula los espectros de reflectancia (transmitancia) a partir de los perfiles de intensidad. La resolución lograda es de 30nm pudiéndose mejorar al cambiar el diámetro de la fibra óptica, la divergencia angular de la luz y la fuente de iluminación.

Esta es una técnica de medición con la cual se consiguen varias ventajas, como la obtención de mediciones rápidas, alcanzándose de esta manera un sistema simple y modular con el que se pueden obtener espectros tanto de reflectancia como de transmitancia difusa.

En la tesis se aborda la medición de color a partir de mediciones de espectros de reflectancia en recubrimientos inhomogéneos, lográndose obtener buenos resultados los cuales se compararon con sistemas comerciales y, aunque existen variaciones entre ellos, esta técnica de medición y diseño de espectrofotómetro demostró su funcionalidad y capacidad para obtener mediciones múltiples simultáneas.

El presente manuscrito está organizado de la siguiente manera, en los primeros dos capítulos se dará a conocer la introducción y los fundamentos teóricos que se siguieron para la implementación de este prototipo experimental, seguidos de la explicación a detalle de cómo es que se diseñó e integró este nuevo sistema. Se presentan después resultados experimentales para terminar con las conclusiones del trabajo.

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan los principios básicos involucrados en el proceso de la descomposición y absorción de la luz. Este capítulo es elemental para comprender el fenómeno físico en el que se basa el funcionamiento de un espectrofotómetro, al igual que las partes que lo componen.

1.1 Espectrofotómetros.

Un espectrofotómetro es un aparato diseñado para medir los factores de reflectancia y transmitancia espectrales. Su objetivo es comparar a cada longitud de onda el flujo radiante reflejado o transmitido por el objeto con el incidente [1]. Todas las sustancias pueden absorber energía radiante, aun el vidrio que parece ser completamente transparente, absorbe ligeramente en longitudes de onda que pertenecen al espectro visible; el agua absorbe fuertemente en el infrarrojo [2].

Este aparato tiene la capacidad de manejar un haz de radiación electromagnética (REM), separándolo para facilitar la identificación, calificación y cuantificación de su energía. Su eficiencia, resolución, sensibilidad y rango espectral dependerán de las variables de diseño y de la selección de los componentes ópticos que lo conforman.

1.1.1 Principio de operación.

El principio de operación general con el que opera un espectrofotómetro se presenta en el esquema de la Figura 1, los elementos podrán cambiar dependiendo del tipo de espectrofotómetro, precisión, calidad, etc., pero en general los elementos mostrados a continuación darán a conocer un panorama amplio sobre cómo es que funcionan este tipo de instrumentos.

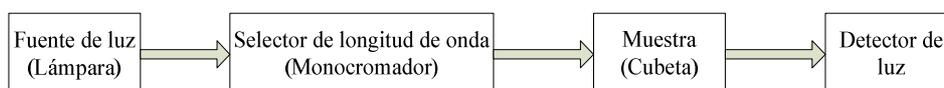


Figura 1. Esquema de bloques de un espectrofotómetro convencional.

El flujo radiante emitido por la fuente pasa al monocromador, lo dispersa y transmite una banda estrecha de longitudes de onda a través de la rejilla de salida, que incide sobre el objeto a medir. El sistema detector recibe el flujo radiante reflejado o transmitido por el objeto, generando una señal proporcional que se transmite al ordenador para el cálculo de los resultados [3].

Uno de los principales problemas que se presentan al diseñar este tipo de instrumentos es que el selector de longitud de onda muchas veces es mecánico, el cual tendrá un tiempo de

vida útil, además de que una de las condiciones para que los espectrofotómetros tengan buena precisión es que la banda de λ esté bien definido, es por ello que en el prototipo planteado en esta tesis se intenta prescindir de los sistemas mecánicos y de igual manera de los selectores de longitud de onda empleando todo el rango de luz visible dispersada cromáticamente.

1.1.2 Componentes de un espectrofotómetro.

Todos los espectrofotómetros, desde los más simples hasta los más sofisticados, poseen los siguientes componentes básicos.

1.1.2.1 Fuentes de luz.

El primer elemento a analizar es la fuente de luz la cual debe de producir idealmente una radiación intensa sobre un rango espectral lo más amplio que se pueda, esta debe cumplir con las siguientes condiciones: estabilidad, direccionabilidad, distribución de energía espectral continua y larga vida.

Fuente de iluminación (visible – infrarrojo).

En las lámparas modernas, el filamento por lo general es un hilo fino de wolframio (tungsteno). Para reducir la evaporación del filamento se introduce un gas inerte como el argón. Las lámparas de filamento de tungsteno son empleadas comúnmente como fuente de luz visible, proporcionan una radiación continua con pequeños cortes de longitud de onda dependiendo del material que las recubre, si este es de vidrio se tendrá gran absorción por debajo de 350nm y por debajo de 300nm si son de sílice [6]. Es debido a esto que este tipo de lámparas son usadas en el rango de 300nm a 2500nm.

En las lámparas incandescentes normales, con el tiempo, se produce una disminución de la intensidad luminosa. El hecho anterior es debido a que el recubrimiento se torna oscuro causado por la evaporación de partículas de wolframio del filamento. Agregando una pequeña cantidad de un compuesto gaseoso (cloro, bromo o yodo) al gas de relleno, se establece un ciclo de regeneración del halógeno que evita que el recubrimiento se oscurezca [6].

Fuente de iluminación UV.

Como se ha venido mencionando, es importante que la potencia de luz no cambie abruptamente en el rango de longitud de onda empleada. En la región ultravioleta se usan varios tipos de fuentes de descarga eléctrica tales como las lámparas de hidrógeno y deuterio [9]. La lámpara de deuterio produce un espectro continuo de UV abarcando desde 190nm hasta 375nm [8], el espectro de emisión del deuterio presenta una emisión continua por debajo de los 400nm.

1.1.2.2 Monocromador,

Una de las partes más importantes de un espectrofotómetro es su dispositivo dispersor de luz, el cual permite examinar la intensidad luminosa para longitudes de onda o bandas estrechas de longitudes de onda seleccionadas. El monocromador recibe luz policromática a través de una rendija de entrada, modificando esta radiación geométrica y ópticamente, y la dirige a través de una rendija de salida de manera que pueda ser sensada.

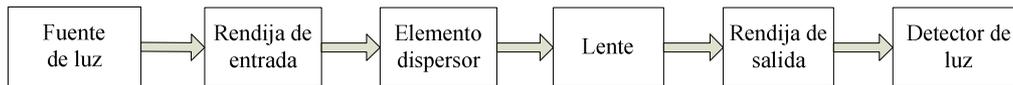


Figura 2. Esquema de bloques de un monocromador.

En el diseño de este espectrofotómetro doble, el monocromador solo será empleado para la calibración del prototipo. Existen diferentes formas de lograr la finalidad de un monocromador como por ejemplo filtros ópticos, filtros de interferencia, prismas ó rejillas de difracción.

Filtros ópticos.- Un filtro óptico es un medio que sólo permite el paso a través de él de luz con ciertas propiedades, suprimiendo o atenuando la luz restante. Los filtros ópticos más comunes son los filtros de color, es decir, aquellos que sólo dejan pasar luz de una determinada longitud de onda [4]. Los filtros ópticos se utilizan en los espectrofotómetros más simples. En un disco de filtros pueden situarse varios filtros paso-banda diferentes, empleando un filtro específico en el camino óptico rotando el disco hasta una determinada posición. Otro tipo de filtros son los interferométricos los cuales emplean los principios de interferencia óptica para rechazar la radiación de longitudes de onda que queden fuera de una banda pasante dada, mediante radiación selectiva [5].

Prisma.- Es probablemente el tipo de monocromador más conocido. En este, las longitudes de onda pueden ser seleccionadas moviendo la ranura de salida o rotando el prisma. La dispersión de la luz es causada por los diferentes ángulos de difracción para longitudes de onda distintas. Hay varios diseños de prismas utilizados en los espectrofotómetros, como el prisma Littrow [15] o los prismas dispersores. Este punto se explicara con más detalle en el siguiente capítulo.

Rejilla de difracción.- Dispositivo usado últimamente con mayor frecuencia en los monocromadores y es el elemento empleado en los prototipos de espectrofotómetros dobles presentados en esta tesis. Consiste en una placa plana o disco dentro del cual han sido formadas, en su superficie pulida, una gran cantidad de líneas paralelas equidistantes. Al igual que el prisma, este punto será abarcado en el capítulo 2.

1.1.2.3 Sensores o Detectores.

Los sensores o transductores de luz son aquellos elementos que proporcionan una salida eléctrica utilizable en respuesta a una radiación electromagnética incidente en la porción UV-VIS-IR del espectro, es decir, que tienen una respuesta eléctrica en función de la

cantidad de luz incidente. Se conocen también como detectores de luz, fotosensores, fotodetectores, fotocélulas, ó transductores de luz [5].

En muchos diseños de espectrofotómetros se han empleado como detectores cámaras CCD [29], [30] ya que por medio de estos dispositivos se puede realizar el registro de luz de una manera rápida y económica. Para el diseño del prototipo planteado en este trabajo se empleo una cámara CCD con una configuración de arreglo lineal con la cual se lograron las lecturas de los dos canales del espectrofotómetro.

Otra consideración importante en el diseño de un espectrofotómetro es que el detector necesita una cierta cantidad de energía, teniendo en cuenta la absorción por la muestra y las pérdidas cuando atraviesa el sistema óptico, es por ello que la intensidad de radiancia luminosa empleada debe de ser la adecuada para el sistema.

La cantidad de energía a la salida del monocromador es de vital importancia en los espectrofotómetros de reflexión, especialmente en aquellos con esfera integradora, donde sólo se mide una proporción pequeña de la luz reflejada. Si la intensidad de la luz que entra en una esfera integradora es pequeña, menor aún será la intensidad a la salida, y los problemas son enormes para medir la proporción entre ellas, dando una mala exactitud fotométrica.

En el caso de este espectrofotómetro doble, la cantidad de luz con la que se iluminaba era de una intensidad muy alta, por ende a la salida no se presentaban problemas fotométricos, los inconvenientes presentados eran en la forma en la que se dispersaba la luz, ya que, como se explicara, la dispersión cromática depende de varios factores.

1.1.3 Tipos de espectrofotómetros.

Los espectrofotómetros se pueden clasificar de diversas maneras, dependiendo de su forma de operar o del número de haces que puede llegar a medir, tal y como se presenta en la Figura 3.

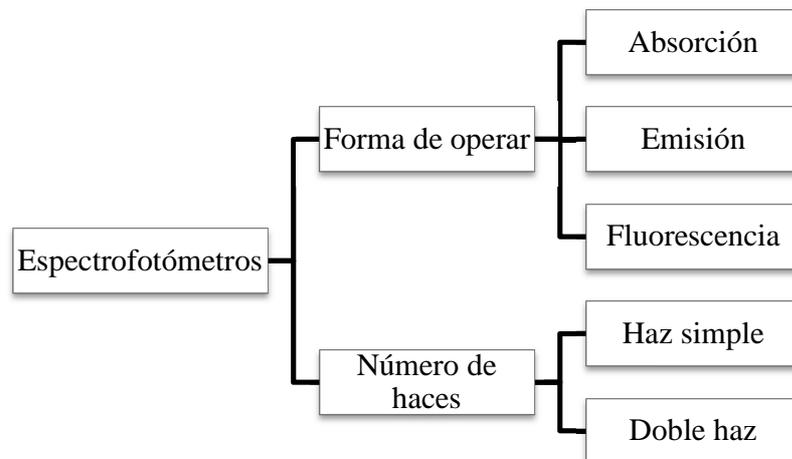


Figura 3. Clasificación de espectrofotómetros.

1.1.3.1 Clasificación por forma de operación.

Los espectrofotómetros son ampliamente empleados para la espectroscopia, la cual es un método óptico de análisis químico. Con este método óptico se mide la radiación electromagnética que emana o interactúa con la materia, la cual puede ser reflejada, difractada, refractada, polarizada o dispersada por la materia al interactuar con la radiación electromagnética [9]. A su vez estos se dividen en espectroscópicos y no espectroscópicos. Los espectroscópicos se dividen a su vez en espectroscópicos de absorción, cuando miden la radiación absorbida por átomos moléculas o iones y los espectroscópicos de emisión, cuando miden la radiación emitida por átomos moléculas o iones. Ahora bien, dependiendo del tipo de radiación absorbida o emitida pueden ser de absorción de rayos X, absorción en ultravioleta, absorción en el visible, absorción en el infrarrojo, etc. En el caso de los de emisión se pueden tener emisión de rayos X, fluorescencia atómica, fluorescencia molecular, fluorescencia en el visible, fluorescencia en el infrarrojo etc. Por otro lado los métodos no espectroscópicos miden cambios que ocurren en la dirección de propagación de la luz, entre estos podemos tener la refractometría.

Partiendo de lo expuesto en el párrafo anterior los espectrofotómetros se pueden clasificar de acuerdo a su forma de operar de la siguiente manera:

Absorción.- En este tipo, la luz procedente de una fuente, se convierte en luz monocromática, cuya longitud de onda es ajustable y conocida siempre que atraviesa la muestra. En la muestra ocurrirá una absorción y los correspondientes cambios de luz son sensados por el fotodetector [7]. De esta forma queda establecido el espectro de absorción a hacer una gráfica de la intensidad luminosa incidente en el fotodetector contra la longitud de onda. Las características espectrales de la fuente de luz, fotodetector y todos los elementos ópticos internos deben ser conocidas y consideradas en la lectura final.

Emisión.- La diferencia principal con el de absorción es que no tiene una fuente luminosa y la ubicación de la muestra es diferente. La luz policromática de la muestra (calentada) se dirige al monocromador, que barre sobre la región espectral especificada proporcionando luz monocromática al fotodetector, a longitudes de onda conocidas e intensidades indicativas del espectro de emisión [7].

Fluorescencia.- En este tipo son seleccionadas longitudes de onda de luz monocromática a partir de la emisión de una fuente de luz (que emite en una región espectral, incluyendo UV). La luz monocromática proveniente del monocromador de excitación es dirigida sobre la muestra, en la que se presentará fluorescencia para ciertas longitudes de onda de excitación. Entonces se analiza el contenido espectral de la luz fluorescente, que es policromática, mediante el monocromador de emisión junto con el detector.

Más aun, dependiendo de la región del espectro electromagnético en la que se trabajara podría llegar a hacerse otra clasificación de los espectrofotómetros desde un punto de vista más específico, tal como se muestra en la Tabla 1.

Marcador	Tipo de espectrofotómetro	Intervalo de longitud de onda [nm]
XUV	Ultravioleta extremo	10-200
UV	Ultravioleta	200-380
VIS	Luz visible	380-780
NIR	Infrarrojo cercano	780-3000
MIR	Infrarrojo medio	3000-15000
FIR	Infrarrojo lejano	15000-800000

Tabla 1. Clasificación de espectrofotómetros dada la región espectral de trabajo[7].

El espectrofotómetro propuesto en este trabajo comprende el marcador VIS dado que su funcionamiento está limitado a las longitudes de onda entre 380nm y 780nm.

1.1.3.2 Clasificación por el número de haces.

Una diferencia notable que existe entre los diversos tipos de instrumentos comerciales es la que posean una o dos fotocélulas, en cuyo caso se llaman de haz simple o de doble haz, respectivamente. Los primeros corresponden al esquema mostrado en la Figura 4. En este caso el haz paralelo de luz incidente, al pasar por el lente, ilumina la muestra la cual tendrá una determinada absorción que será registrada por el detector.

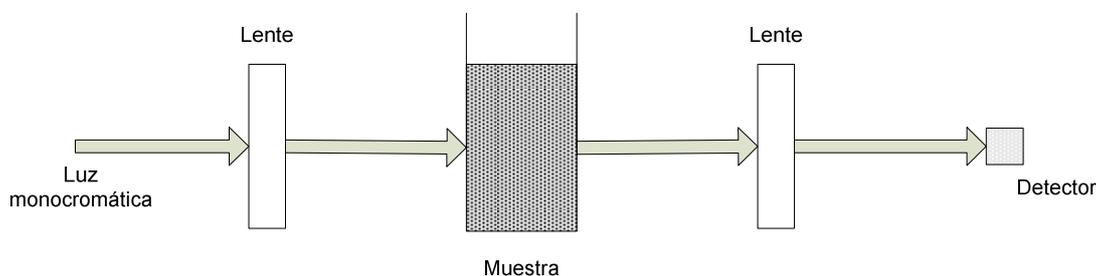


Figura 4. Esquema general de un espectrofotómetro de haz simple.

El principal inconveniente en este tipo de espectrofotómetros es mantener constante la intensidad de la fuente luminosa mientras se realizan las lecturas. Esa fue una de las principales causas por las cuales se quiso diseñar un espectrofotómetro doble, con el cual se pudieran registrar tanto la lectura de la muestra como la intensidad de la fuente.

Entonces, los aparatos de doble haz compensan interiormente las variaciones de la intensidad luminosa. Disponen de un artificio de desdoblamiento para obtener dos ases ópticos; uno pasa a través de la celda de referencia y el otro a través de aquella que contiene la muestra. Tales instrumentos tienen un detector para cada haz, de modo que puede medir la relación entre las corrientes producidas. Un esquema de este tipo de espectrofotómetros se presenta en la Figura 5.

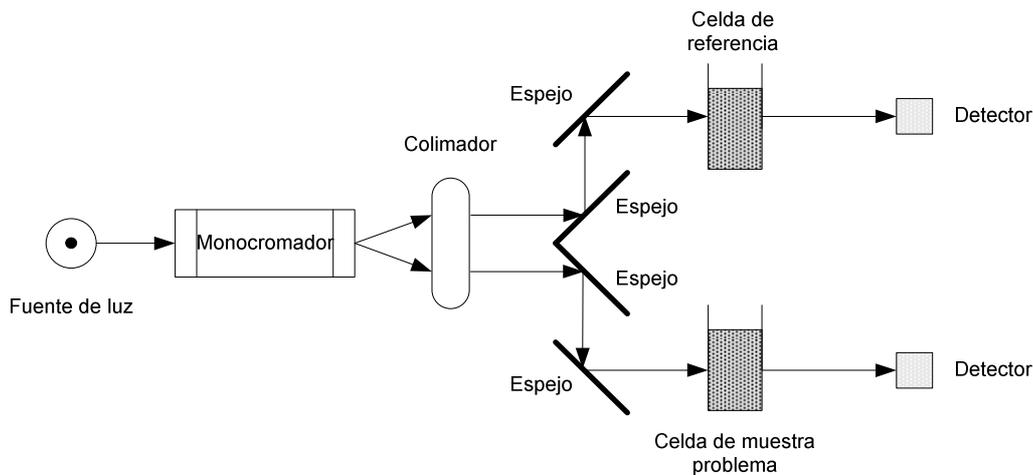


Figura 5. Esquema de un espectrofotómetro de doble haz.

Otros instrumentos utilizan un detector único que recibe alternativamente la señal de los dos haces. Cuando se utiliza la esfera integradora se aconseja que tanto la muestra como la referencia de trabajo ocupen posiciones simultáneas durante la medida, método llamado de comparación directa [1]. En este caso es necesario utilizar un instrumento como el de la Figura 6.

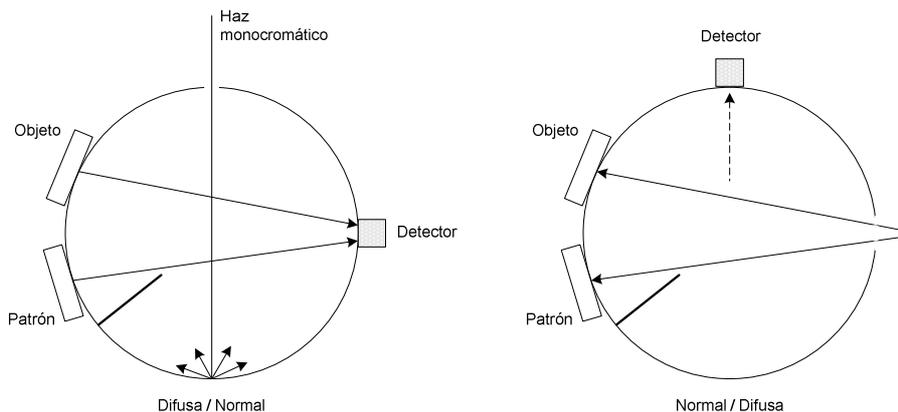


Figura 6. Espectrofotómetro de doble haz[1].

Los sistemas de doble haz tienen la ventaja de que cualquier variación en la intensidad de la fuente, la eficiencia del elemento dispersor, la reflectividad de los espejos, la fotosensibilidad del detector, etc., afecta simultáneamente a los dos haces. En consecuencia, la relación de energía de los dos haces permanece siempre constante. Las esferas integradoras se han empleado para la medición de muchas variables, como el color[31], ya que por medio de estos elementos se obtiene una iluminación uniforme, alta precisión fotométrica, consumo de energía bajo y otras características en una manufactura de bajo costo.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

Para poder comprender lo planteado en el diseño de este prototipo es de suma importancia tener algunos conocimientos teóricos sobre ciertos temas de óptica, es por eso que en este capítulo se plantearán los antecedentes para una mejor comprensión del funcionamiento óptico y geométrico del prototipo presentado.

2.1 Propagación de la luz.

En este punto es conveniente mencionar que a la luz la podemos tratar como onda o como partícula, solamente de esta forma podemos explicar los diferentes fenómenos que se producen en el funcionamiento del equipo. De esta manera la reflexión, refracción, difracción y efectos similares se pueden explicar si consideramos a la luz como una onda. Por otro lado los efectos fotométricos sugieren que la radiación electromagnética (luz), está compuesta por partículas discretas de energía (fotones) [7].

Las unidades de longitud de onda empleadas son el micrómetro (10^{-6}m), nanómetro (10^{-9}m) y el angstrom (10^{-10}m), su relación con la frecuencia se da en términos de la velocidad de la luz, la cual depende del medio de propagación [12], en nuestro caso se considera el vacío por lo tanto se tiene que:

$$C = \lambda \cdot v \tag{1}$$

donde:

$$C = 2.99 \times 10^{10} \text{ cm/s} \approx 3 \times 10^8 \text{ m/s}$$
$$v = \text{Frecuencia Hz}$$

Los fenómenos más importantes que experimentan las ondas de luz en su propagación son la reflexión y la refracción los cuales son fenómenos ópticos básicos que pueden analizarse siguiendo el trayecto de los rayos luminosos. Parece ser un fenómeno común, pero es uno de los términos importantes para la elaboración de este espectrofotómetro ya que para poder diseñarlo había que conocer como se comportaba la luz al entrar en contacto con diversos materiales al igual que conocer la manera en que se descomponía cromáticamente.

2.1.1 Reflexión de la luz.

La reflexión es un proceso físico en el que la energía radiante monocromática incide sobre un objeto (el medio) y al menos parcialmente es devuelta por el medio sin cambio de la longitud de onda. La Figura 7 muestra como un haz paralelo de luz incide sobre una superficie lisa con un ángulo θ , después de la reflexión el haz sigue paralelo manteniendo el mismo ángulo con respecto a la normal y la superficie. La relación de la intensidad de un

haz monocromático reflejado respecto a su intensidad antes de la reflexión se llama **reflectancia** (ρ) y para este tipo de superficies también se usa el adjetivo especular.

Por otra parte, si la superficie reflectora no es lisa y presenta una elevada heterogeneidad óptica, reflejará la luz en todas las direcciones. Dichos materiales se llaman difusores y dan lugar a la reflexión difusa.

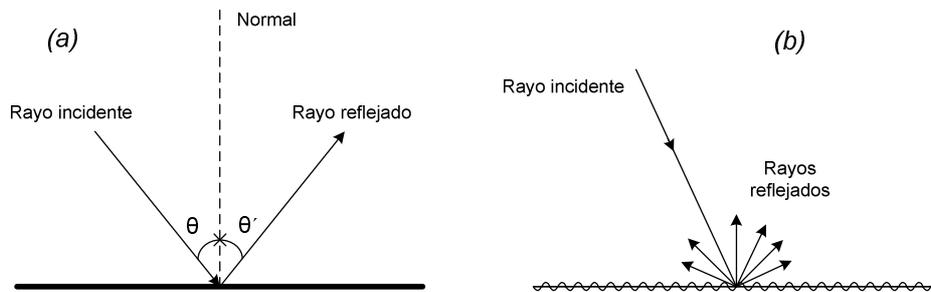


Figura 7. Reflexión de luz regular (a) y difusa (b).

La magnitud básica que caracteriza el proceso de reflexión se llama reflectancia, definida como el cociente del flujo radiante reflejado y el flujo radiante incidente, se representa por el símbolo $\rho(\lambda)$ [1].

$$\rho(\lambda) = \frac{P_{\lambda,r}}{P_{\lambda,i}} \quad (2)$$

Donde $P_{\lambda,r}$ es la concentración espectral del flujo radiante reflejado por el medio, y $P_{\lambda,i}$ es la concentración espectral del flujo radiante incidente. Cuando la reflectancia es compuesta se expresa como la suma de dos partes: reflectancia directa (ρ_r) y reflectancia difusa (ρ_d) [1], esto es:

$$\rho(\lambda) = \rho_r(\lambda) + \rho_d(\lambda) \quad (3)$$

2.1.1.1 Reflexión difusa.

Como ya se dijo anteriormente, cuando la luz atraviesa un medio homogéneo se propaga rectilíneamente. Sin embargo cuando dicho objeto no es homogéneo, es decir, hay una variación del índice de refracción o alcanza otro medio con una frontera irregular, entonces se producen fenómenos de reflexión y refracción múltiples que conducen a la difusión de la luz como se puede observar en la parte derecha de la Figura 7. Se define la difusión como el cambio de la distribución espacial de un haz de luz cuando es desviado en muchas direcciones por una superficie o por un medio, sin que las componentes monocromáticas cambien de frecuencia [1].

Cuando un medio produce difusión de la luz que incide sobre él se le llama difusor. Un difusor uniforme es aquel en el que la distribución espacial de la radiación difusa es tal que la radiancia (o luminancia) es igual en todas direcciones. Este difusor se conoce también con el nombre de uniforme y este concepto es una suposición ideal sin existencia física, también puede definirse el difusor perfecto por reflexión (por transmisión) como el difusor

uniforme cuya reflectancia (transmitancia) espectral es igual a la unidad. Ambos difusores perfectos tampoco tienen existencia física en la práctica pues suponen dos idealizaciones: por una parte el que sean uniformes, y por otro lado que sean un reflector o un transmisor perfecto, sin absorber nada de radiación.

Este es el caso de las esferas integradoras, elemento empleado en una de las aplicaciones desarrolladas con este diseño de espectrofotómetro doble.

2.1.1.2 Esferas integradoras.

Una esfera de integración (también conocido como esfera de *Ulbricht*) es un componente óptico que consta de una cavidad hueca esférica con su interior cubierto con una capa difusora reflectante, con pequeños agujeros para los puertos de entrada y salida. Su característica relevante es que tiene una dispersión uniforme o efecto difusor. Los rayos de luz incidentes en cualquier punto de la superficie interior son, por las reflexiones múltiples de dispersión, distribuido por igual sobre toda la superficie. Normalmente se utiliza con alguna fuente de luz y un detector para la medición de la potencia óptica.

La teoría de una caja cúbica de recolección de luz fue descrita por *W.E. Sumpner* en 1892, pero la aplicación práctica de la esfera de integración se debió al trabajo de *R. Ulbricht* (1849-1923) publicado en 1900 [16].

En este trabajo se utilizaron dos diferentes esferas integradoras:

- *ISP-50-8-R-GT* de *Ocean Optics*
- *ISP-REF* de *Ocean Optics* (Figura 9).

2.1.1.2.1 Esfera integradora *ISP-50-8-R-GT*.

Esta esfera integradora es muy adecuada para mediciones de muestras variadas, así como para el análisis de elementos opacos o altamente direccionales.

La esfera *ISP-R* dispone de dos puertos SMA 905 con colimadores, el puerto directo está ubicado en la parte superior en un ángulo de 8° , mientras que el puerto difuso se encuentra en la parte lateral con un ángulo de 90° . Esta esfera cuenta con dos insertos cilíndricos (*GT - GlossTrap*) recubiertos con un material absorbente negro (para excluir el componente especular de la reflexión) o con el mismo material que la esfera (para incluir la componente especular).

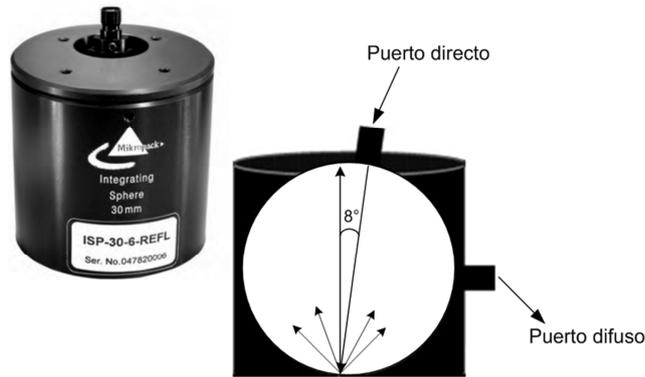


Figura 8. Esfera integradora *ISP-50-8-R-GT* de *Ocean Optics*.

La esfera está recubierta con un sinterizado de PTFE (Politetrafluoroetileno), mejor conocido como Teflón, el cual tiene una reflectividad del 98% en el espectro visible. Esta esfera tiene un diámetro de 80mm con puertos de entrada y salida de 8mm [10].

Esta esfera integradora se empleó en esta tesis para las mediciones realizadas con los sistemas experimentales de espectrofotómetros de una medición, lo cual se explicará con más detalle en el capítulo 3.

2.1.1.2.2 Esfera integradora *ISP-REF*.

La esfera integradora *ISP-REF* de *Ocean Optics* (Figura 9) está diseñada para aplicaciones que requieren una iluminación uniforme sobre superficies para mediciones de reflectancia, como en la determinación del color de áreas planas. La *ISP-REF* tiene un diámetro de 1,5" y está recubierta con *Spectralon*, el cual es un material blanco difusor que proporciona una superficie altamente reflectante (Lambertiana), esta esfera integradora trabaja en el rango de 360-1000nm, teniendo una reflectividad de 97% [11].

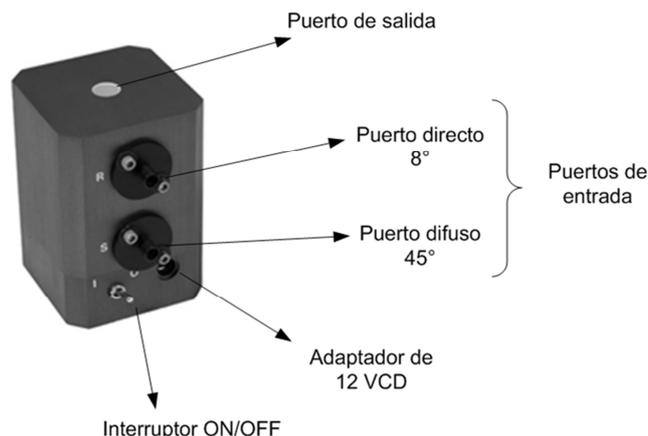


Figura 9. Esfera integradora *ISP-REF* de *Ocean Optics*.

Para el buen funcionamiento de la esfera integradora es importante que el flujo de radiación entrante no incida directamente sobre ninguno de los puertos, ya que estos pueden dar una respuesta falsa. Para solucionar este problema están integrados en la esfera integradora

baffles, en los cuales su capa superficial está hecha del mismo material, en este caso *Spectralon*. La misión de los *baffles* es la de bloquear la visión directa de luz entre los puertos de entrada y los de salida, como resultado de esto es necesario que haya alguna reflexión para que la luz que incide por el puerto de entrada llegue al de salida. El *baffle* se coloca de modo que el fotodetector no vea directamente la luz que incide. El sistema es el que se presenta en la Figura 10.

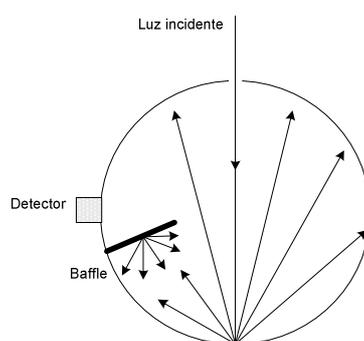


Figura 10. Eliminaciones de reflexiones directas sobre el detector usando un *baffle*.

2.1.1.3 Medición de reflectancia con esferas integradoras.

La espectroscopia de reflectancia es una técnica analítica versátil que puede dar información acerca de la composición química de un material o su formulación, así como la cuantificación del color en aplicaciones biológicas, farmacéuticas, y muchos más. La reflectancia se mide con un número de geometrías estandarizadas, generalmente denominadas "direccional" y "difusa". Para materiales brillantes u homogéneos, la reflectancia se mide normalmente con una geometría direccional, en el que la muestra se ilumina a 0° y la luz reflejada es recogida a 45° . En la óptica, el principio de reciprocidad de Helmholtz dice que es posible medir con geometrías contrarias o recíprocas y aún obtener el mismo resultado. Esta geometría direccional se refiere como 0/45, es decir, se ilumina a 0° y se recolecta la luz a 45° , y su recíproco como 45/0 [13].

Para materiales de dispersión o no homogéneos, la reflectancia difusa se mide usando una esfera de integración mediante una geometría 8/H (o su recíproco de H/8) la cual indica que la iluminación de la muestra está en un ángulo de 8° con respecto a la normal y la luz recolectada es la dispersa sobre el hemisferio completo de la esfera (H).

Es importante también conocer los términos "especular incluido" y "especular excluido", por ejemplo, en el caso de la geometría 8/H, una trampa de luz se puede colocar en un punto en la pared de la esfera en donde la reflexión especular incida. Una trampa de luz normalmente comprende una cavidad cónica negra, que sirve para absorber plenamente la componente reflejada especular [13]. Las mediciones con la trampa de luz se denominan "especular excluido" y de esta manera la esfera integradora solo medirá la reflectancia difusa. Si la trampa se sustituye por un tapón pintado de blanco (material que recubre la esfera integradora), entonces se llama componente especular incluido y la esfera medirá la reflectancia total, de esta manera la reflectancia especular se podrá calcular a partir de la reflectancia total menos la reflectancia difusa.

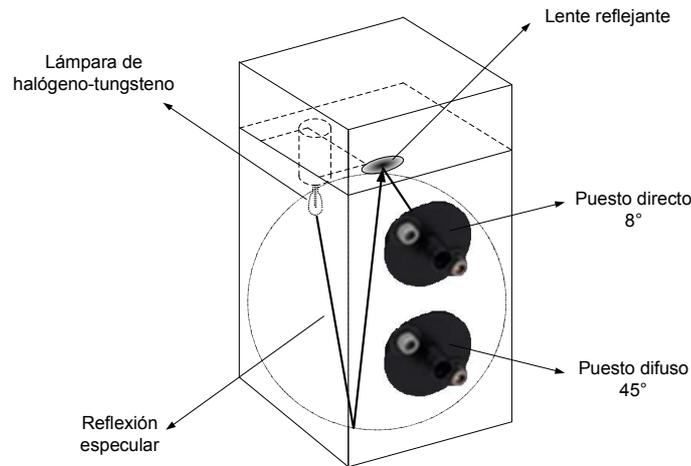


Figura 11. Iluminación y reflexión especular en la esfera integradora *IRP-REF*.

Para reflectancia difusa, la ISP-REF es una esfera integradora que tiene un diámetro de 38 mm con puerto de medición de 10.3 mm y una lámpara de halógeno-tungsteno interna la cual proporciona la iluminación difusa, con un puerto a 8° (direccional, H/8). La esfera incluye una trampa de luz seleccionable para realizar mediciones con especular incluido o especular excluido, la luz reflejada y leída por los puertos de salida es acoplada a través de fibra óptica mediante conectores SMA.

Para las mediciones realizadas con los sistemas experimentales de espectrofotómetros de dos mediciones simultáneas se trabajó con esta esfera, recolectándose la luz proveniente de los 2 puertos de salida de la esfera integradora, de tal manera que se tendrá una medición difusa/directa (medición a 8°) y otra difusa/difusa (medición a 45°).

2.1.2 Ley de Snell para la refracción.

Cuando un rayo de luz atraviesa la frontera de dos medios físicos diferentes parte de él se transmite al segundo medio, desviándose de su trayectoria, lo cual se llama refracción [1]. El ángulo de refracción θ_2 depende de las propiedades de los dos medios y del ángulo de incidencia, según la relación:

$$n_1 \text{sen}(\theta_1) = n_2 \text{sen}(\theta_2) \quad (4)$$

donde:

- n = Índice de refracción
- θ_1 = Ángulo de incidencia
- θ_2 = Ángulo de refracción

En resumen, las tres leyes que gobiernan los fenómenos de reflexión y refracción (Leyes de Snell) son:

1. El rayo incidente, el reflejado, el refractado y la normal a la superficie están en el mismo plano.
2. El ángulo de reflexión es igual al ángulo de incidencia; ésta es la *ley de la reflexión*.
3. El ángulo de refracción está relacionado con el ángulo de incidencia por la *ley de Snell*, ecuación (4).

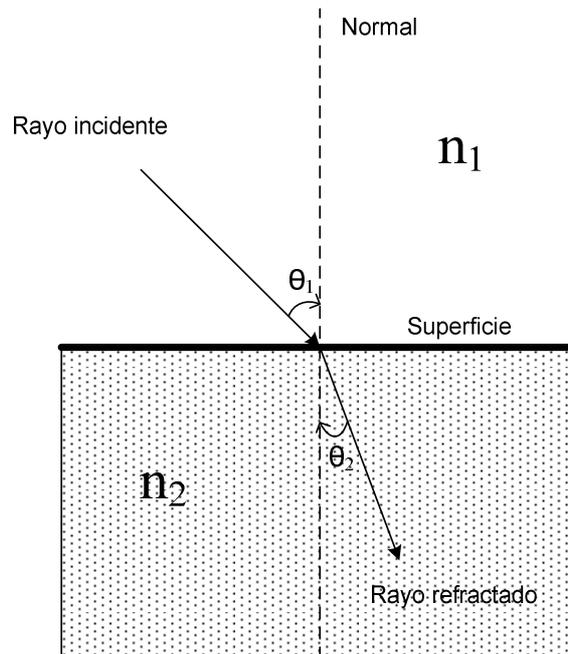


Figura 12. Refracción de la luz.

2.2 Dispersión cromática.

La luz blanca es una superposición de ondas electromagnéticas, las cuales presentan una longitud de onda y una frecuencia específica. La dispersión de la luz es un fenómeno que se produce cuando un rayo de luz blanca atraviesa un medio transparente (por ejemplo un prisma) y se refracta, mostrando a la salida de éste las respectivas longitudes de onda que la constituyen.

La dispersión tiene su origen en una disminución en la velocidad de propagación de la luz cuando atraviesa el medio. Debido a que el material absorbe y reemite la luz cuya frecuencia es cercana a la frecuencia de oscilación natural de los electrones que están presentes en él, ésta luz se propaga un poco más despacio en comparación a luz de frecuencias distintas. Estas variaciones en la velocidad de propagación dependen del índice de refracción del material y hacen que la luz, para frecuencias diferentes, se refracte de manera diferente. En el caso de una doble refracción (como sucede en el prisma) se distinguen entonces de manera organizada los colores que componen la luz blanca: la desviación es progresiva, siendo mayor para frecuencias mayores (menores longitudes de onda); por lo tanto, la luz roja es desviada de su trayectoria original en menor medida que la luz azul [14].

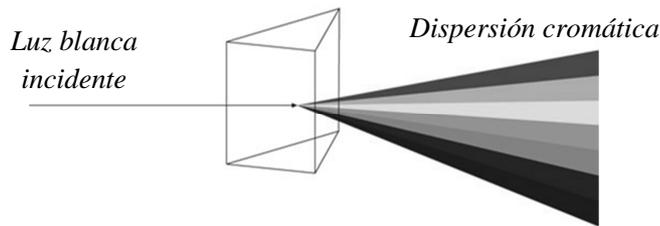


Figura 13. Prisma dispersor Cornu.

Para este proyecto se llegaron a empleador dos elementos dispersores, el prisma y la rejilla de difracción.

2.2.1 Dispersión cromática con prisma.

Los prismas empleados en los espectrofotómetros son fragmentos con forma de cuñas de vidrio, cuarzo, cloruro de sodio u otro material que permita el paso de las radiaciones. La radiación que penetra en el prisma se dispersa en mayor o menor medida debido al índice de refracción que este tenga.

Hay dos tipos de diseño:

1. **Cornu.-** Compuesto por dos prismas físicamente unidos, unos es dextrógiro (desvía la radiación hacia la derecha) y el otro levógiro (desvía la radiación hacia la izquierda). Debido a esto, el haz paralelo se desdobra en distintas longitudes de onda [15].

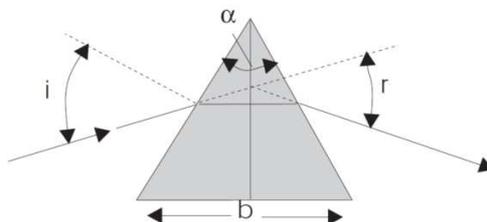


Figura 14. Prisma dispersor Cornu.

2. **Littrow.-** Prisma en el que una cara es un espejo. Cuando le llega la radiación electromagnética hay un cambio de dirección y una reflexión debido al espejo, por lo que la radiación se desdobra en distintas longitudes de onda. Es más pequeño y compacto que el cornu [15].

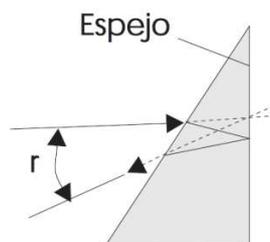


Figura 15. Prisma dispersor Littrow.

2.2.2 Dispersión cromática con rejilla de difracción.

El elemento dispersor principal empleado en el diseño de este espectrofotómetro doble es la rejilla de difracción, la cual es un componente óptico con un patrón regular, que divide (difracta) la luz en varios haces que viajan en diferentes direcciones. Las trayectorias de esos haces depende del espaciado de la red y de la longitud de onda de la luz incidente, de modo que la red actúa como un elemento dispersivo [16]. Gracias a esto, las redes se utilizan habitualmente en monocromadores y espectrofotómetros como es en este caso.

Para las regiones ultravioleta y visible hay rejillas de entre 300 – 2000 líneas/mm, y para el infrarrojo de 10 – 200 líneas/mm. Para este prototipo se emplearon dos tipos de rejillas de difracción, una de 600 líneas/mm (disco compacto) y otra de 1000 líneas/mm (rejilla de difracción holográfica).

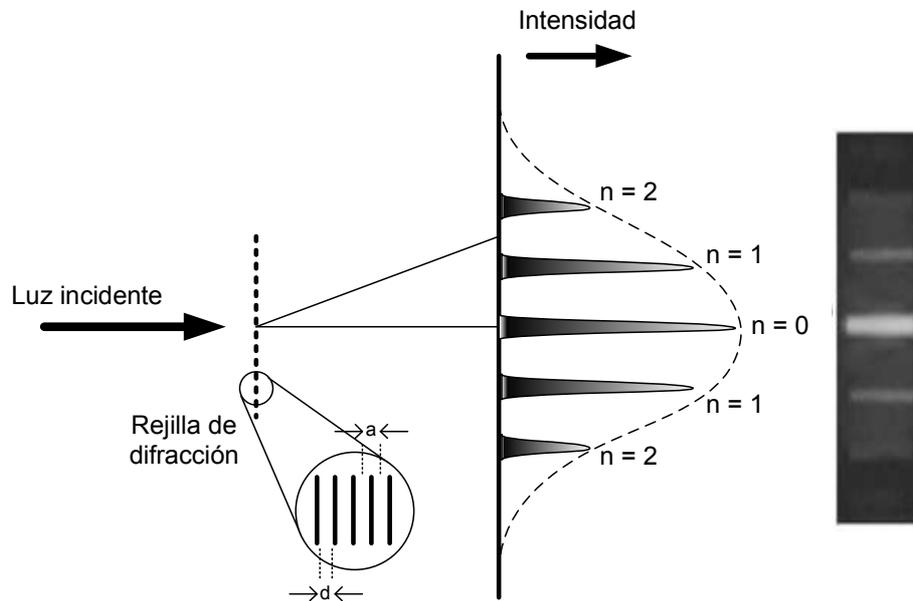


Figura 16. Rejilla y órdenes de difracción.

Existen varias tipos de rejillas de difracción, entre las cuales están las siguientes [15]:

- **Escalerilla.-** Como su nombre lo dice tiene forma de escalera, esta geometría proporciona una difracción muy eficiente de la radiación.
- **Escalera.-** Es similar a la anterior, pero con menos líneas/mm.
- **Cóncava.-** En forma de escalera o escalerilla pero formada en una superficie cóncava. Este diseño permite un monocromador o espectrofotómetro sin espejos o lentes colimadores y focalizadores.
- **Holográfica.-** En este tipo el grabado de los surcos se realiza por medio de tecnología laser (Littrow).

De igual manera existen rejillas de transmisión y de reflexión. Una rejilla de transmisión es cuando el haz de luz incide y atraviesa la película holográfica, y por otra parte las rejillas de reflexión son aquellas que, como su nombre lo dicen, reflejan el haz que inciden sobre ellas. En ambos casos, el haz transmitido ó reflejado se difracta (dispersión cromática). Esto es, se desvía en direcciones específicas de acuerdo al periodo espacial de la rejilla y a la longitud de onda de la luz empleada.

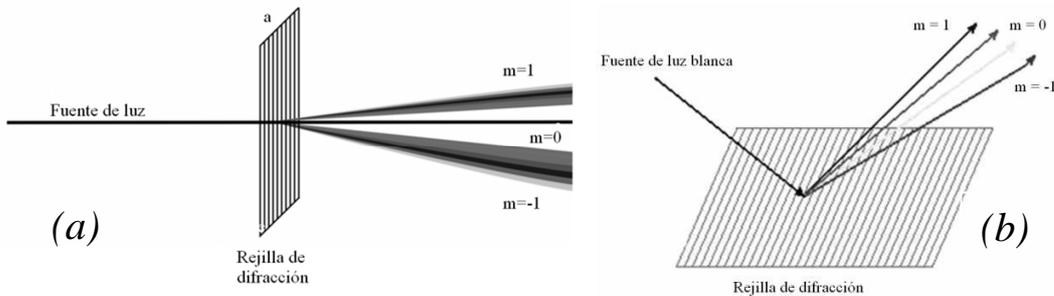


Figura 17. Rejillas de difracción por transmisión (a) y reflexión (b).

Las rejillas de difracción se rigen por una ecuación, para ello considérese el esquema de la Figura 18.

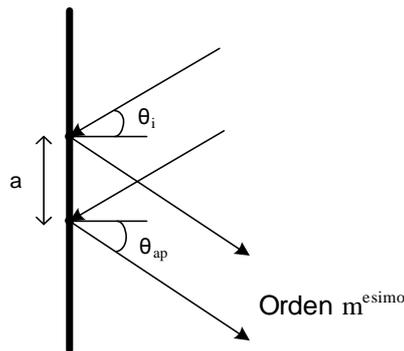


Figura 18. Red de reflexión[6].

En este esquema un haz de luz que incide en una rejilla de difracción por reflexión, el haz difractado tiene una diferencia de fase respecto del incidente por una cantidad que fácilmente se puede medir, y está dada por [6]:

(5)

donde:

- m = Orden de difracción
- λ = Longitud de onda
- a = Periodicidad
- θ_i = Ángulo de incidencia
- θ_{ap} = Ángulo de apertura

La ecuación de la rejilla de difracción también se puede expresar mediante:

$$\frac{m\lambda}{a} = (\text{sen}\theta_i \pm \text{sen}\theta_d) \quad (6)$$

Donde $\frac{1}{a}$ se le conoce como frecuencia de la rejilla, densidad de líneas, o más comúnmente como líneas por milímetro [18].

Al aumentar el número de ranuras por unidad de superficie, la dispersión angular de órdenes de difracción se incrementará.

Las rejillas como medio de dispersión de la luz son muy superiores a los prismas. Hasta hace pocos años una de las desventajas de este tipo de dispersor era su costo. Actualmente se ha desarrollado tecnologías para la elaboración de rejillas de difracción en grandes cantidades y con aceptable calidad, lo cual ha traído como consecuencia un menor precio y un desplazamiento casi total a la utilización de rejillas de difracción como elementos de resolución de haces policromáticos. En los instrumentos más modernos y de mejor calidad la rejilla de difracción ha sustituido casi por completo el uso de los prismas como elementos dispersores en monocromadores.

En resumen, y comparando con los prismas, las redes de difracción presentan las ventajas de su elevada resolución, dispersión lineal y pocas pérdidas de radiación por absorción. Posiblemente, el mayor inconveniente esté relacionado con la presencia de órdenes de difracción superiores.

Otro inconveniente que se presentó al utilizar estos elementos de dispersión es la difracción que sufre el haz de luz, para resolver dicho problema se utilizaron lentes con la finalidad de enfocar dicho haz.

2.3 Fibras ópticas.

La fibra óptica es un medio de transmisión empleado habitualmente en redes de datos; un hilo muy fino de material transparente, vidrio o materiales plásticos, por el que se envían pulsos de luz que representan los datos a transmitir [19]. El haz de luz queda completamente confinado y se propaga por el interior de la fibra con un ángulo de reflexión por encima del ángulo límite de reflexión total, en función de la ley de *Snell*.

Debido a su transmisión de bajas pérdidas, capacidad para transportar mucha información, pequeño tamaño y peso, inmunidad a la interferencia electromagnética, inigualable seguridad en la señal así como la abundante disponibilidad de las materias primas necesarias, las fibras de vidrio se han convertido en los principales medios de comunicación [6].

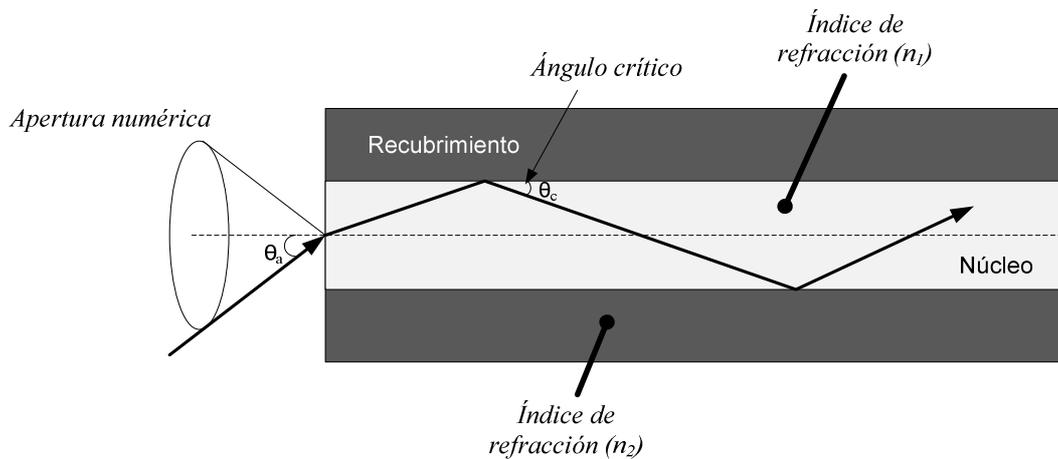


Figura 19. Esquema general de las fibras ópticas.

El principio de propagación de la luz en la fibra es la reflexión total interna, este fenómeno se efectúa a ángulos mayores al ángulo crítico (θ_c). El índice de refracción del núcleo (n_1) debe de ser mayor que el del recubrimiento (n_2).

El ángulo de aceptación es el ángulo máximo medido desde el eje de la fibra para el cual el rayo incidente experimenta reflexión total interna. A este parámetro se le determina apertura numérica, la cual da una idea de la cantidad de luz que puede ser guiada por una fibra óptica. Esta medida se rige por la siguiente fórmula [6]:

$$AN = n \text{Sen} \theta_a = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (7)$$

donde:

$AN =$ Apertura Numérica

$n =$ Índice de refracción

2.4 Lentes.

Las lentes se utilizaron para enfocar el haz de luz sobre el área activa sensible del sensor, es decir, la radiación incidente es colimada. En términos generales, una lente es un dispositivo refractor (es decir, una discontinuidad en el medio dominante) que reconfigura la distribución de la energía emitida [6]. Esto se aplica a los rayos UV, espectro visible, IR, microondas e incluso hasta a las ondas sonoras.

Las lentes de los instrumentos ópticos artificiales se fabrican generalmente de vidrio o de plástico, y pueden ser clasificados en convergentes y divergentes. Una lente convergente es más gruesa en el centro que en los lados, mientras que ocurre lo contrario para una lente divergente. Una lente convergente desvía los rayos luminosos hacia su eje, la línea en que

se hallan sus centros de curvatura, de forma que un haz de rayos paralelos convergen en un punto. Una lente divergente separa los rayos lejos de su eje.

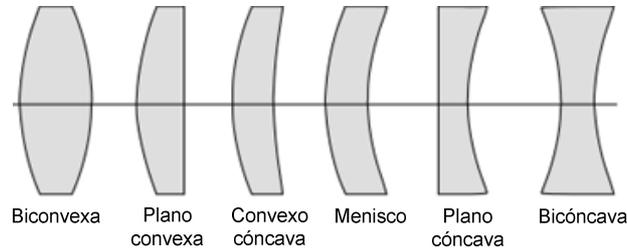


Figura 20. Tipos de lentes.

La distancia desde el centro de la lente hasta el foco se denomina distancia focal (f). Por convenio, se toma f positiva para las lentes convergentes y negativa para las lentes divergentes.

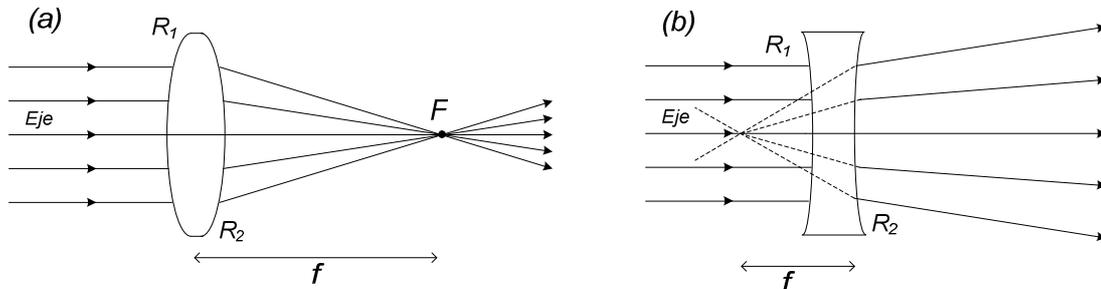


Figura 21. Foco de una lente convergente (a) y divergente (b).

Los efectos de una lente vienen determinados por su distancia focal; una lente de poca distancia focal es más potente y curva más los rayos que una de gran distancia focal. La distancia focal depende del índice de refracción del material de la lente y de su forma, es decir, de los radios de curvatura de sus superficies. Las superficies de las lentes pueden ser convexas (radio de curvatura positivo), cóncavas (radio de curvatura negativo) o planas (radio de curvatura infinito) [23].

La distancia focal de una lente se relaciona con su índice de refracción n y con los radios de curvatura R_1 y R_2 de sus superficies mediante la aproximación de lentes delgadas [6]:

$$\frac{1}{f} = (n - 1) \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (8)$$

donde:

- f = Distancia focal
- n = Índice de refracción
- R = Radios de curvatura

Esta ecuación se denomina ecuación del constructor de lentes.

Cuando un haz de luz blanca incide sobre una lente, el efecto de la dispersión produce “focos cromáticos” [20], como se muestra en la Figura 22.

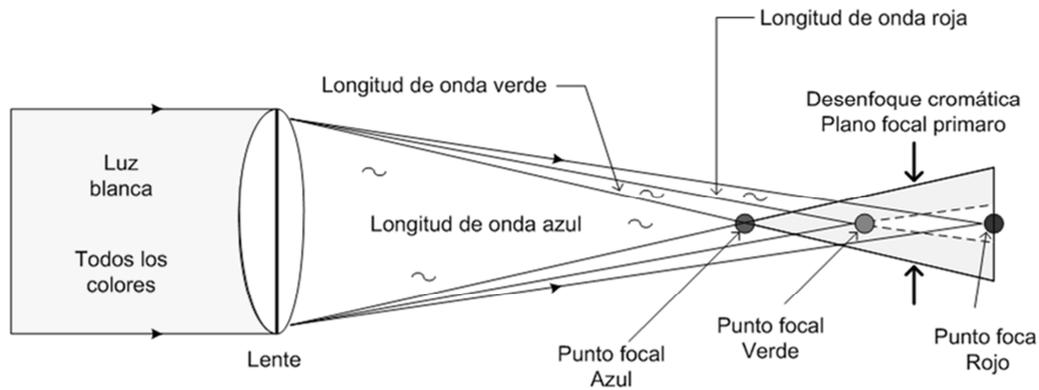


Figura 22. Aberración cromática en lentes.

Es por ello que para este prototipo se emplearon lentes acromáticos los cuales son sistemas ópticos compuestos por dos lentes (doblete). En la Figura 23 se observa la corrección de la aberración cromática con un doblete formado por una lente convergente (vidrio *crown*) y otra divergente (vidrio *flint*).

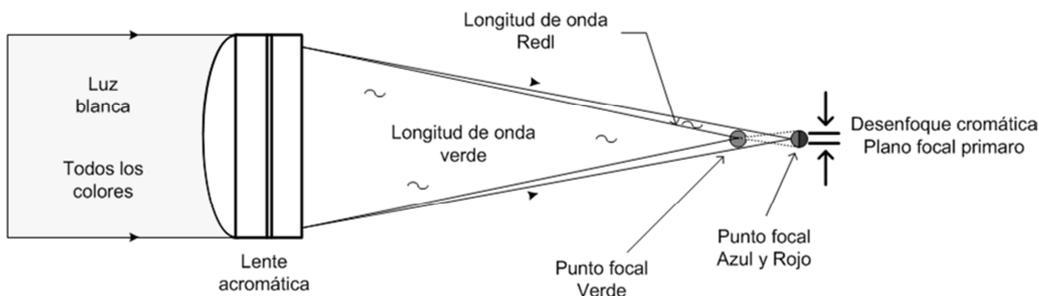


Figura 23. Corrección de aberración por medio de lente acromático.

Los lentes acromáticos son útiles para el control de la aberración cromática y se utilizan con frecuencia para conseguir un punto de difracción limitada cuando se utiliza una fuente monocromática.

En esta tesis se emplearon lentes acromáticos plano-convexos con $f = 30\text{mm}$ y 35mm , de esta manera se enfocaron los haces de luz dispersa cromáticamente en el detector fotosensible (CCD).

2.5 Fotodetectores.

Para la medida de la energía radiante se utilizan detectores, los cuales producen un efecto medible (llamada respuesta) al incidir sobre ellos energía radiante óptica (llamada estímulo). Funcionan de diversos modos, pero pueden agruparse en dos tipos: detectores

selectivos y no selectivos. En este trabajo sólo interesan los selectivos, de naturaleza fotoeléctrica, es decir, la acción de la energía radiante sobre el detector produce efectos eléctricos en lugar de producir calor como ocurre en los detectores no selectivos [1].

Un detector ideal deberá presentar las características siguientes:

- Sensibilidad elevada en la región espectral de interés.
- Respuesta lineal para la energía radiante.
- Tiempo de respuesta pequeño.
- Utilizable en un amplio intervalo de longitudes de onda.
- Elevada relación señal/ruido.
- Mínima señal de salida en ausencia de radiación.
- Buena disponibilidad para la amplificación.

Sin embargo, no existe el detector ideal, por lo que en la práctica se evalúan todos los factores anteriores y se selecciona algún detector que resulte adecuado al caso. El fotodetector utilizado en este trabajo es un arreglo lineal CCD modelo LC1-USB de la marca *ThorLabs* (Figura 24).

Los detectores CCD, al igual que las células fotovoltaicas, se basan en el efecto fotoeléctrico, la conversión espontánea de luz recibida en corriente eléctrica que ocurre en algunos materiales. La sensibilidad del detector CCD depende de la eficiencia cuántica del chip, es decir, la cantidad de fotones que deben incidir sobre cada detector para producir una corriente eléctrica. El número de electrones producido es proporcional a la cantidad de luz recibida. Al final de la exposición los electrones producidos son transferidos de cada detector individual (*fotosite*) por una variación cíclica de un potencial eléctrico aplicada sobre bandas de semiconductores horizontales y aislados entre sí por una capa de SiO₂ [21].

La cámara CCD empleada tiene ventajas como una alta resolución óptica lineal, en si es un arreglo lineal CCD de 3000 píxeles el cual tiene un tiempo de integración (TI) ajustable de 1µs a 200ms. Al realizar la caracterización del arreglo lineal se determino la zona lineal del trabajo (hasta 3200u.a.), el ruido de fondo (0-800u.a.) y si comportamiento espectral el cual es lineal para una longitud de onda específica pero diferente para distintas λ 's.

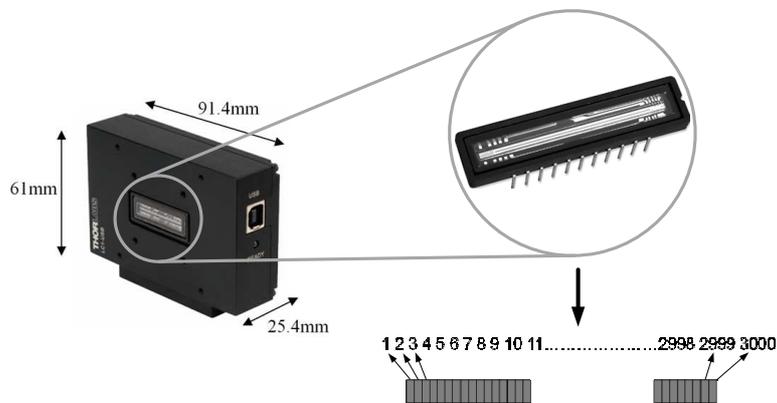


Figura 24. Arreglo lineal CCD.

La resolución máxima o límite ($\Delta\lambda$) que se puede llegar a obtener en el sistema experimental propuesto empleando como fotodetector este arreglo lineal CCD es de unas cuantas decimas de nanómetros, tal y como se explica a continuación.

Por tablas de especificación [22] se tiene que la dimensión de uno de los sensores (pixel) de la cámara CCD *LC1-USBes* de $7\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$, y sabiendo que se empleará 1 cm. de la cámara para cada lectura lo cual representa 1428 sensores para cada medición, en la cual se registrará el espectro visible (380-780nm), es decir 400nm, entonces:

$$\Delta\lambda = \frac{400\text{nm}}{1428} = 0.28 \text{ nm} \quad (9)$$

Con la integración de los elementos antes mencionados (esfera integradora, elemento dispersor, fibras ópticas, lentes y fotodetector) es posible la elaboración de un espectrofotómetro para mediciones de reflectancia difusa tal y como se presenta en la Figura 25.

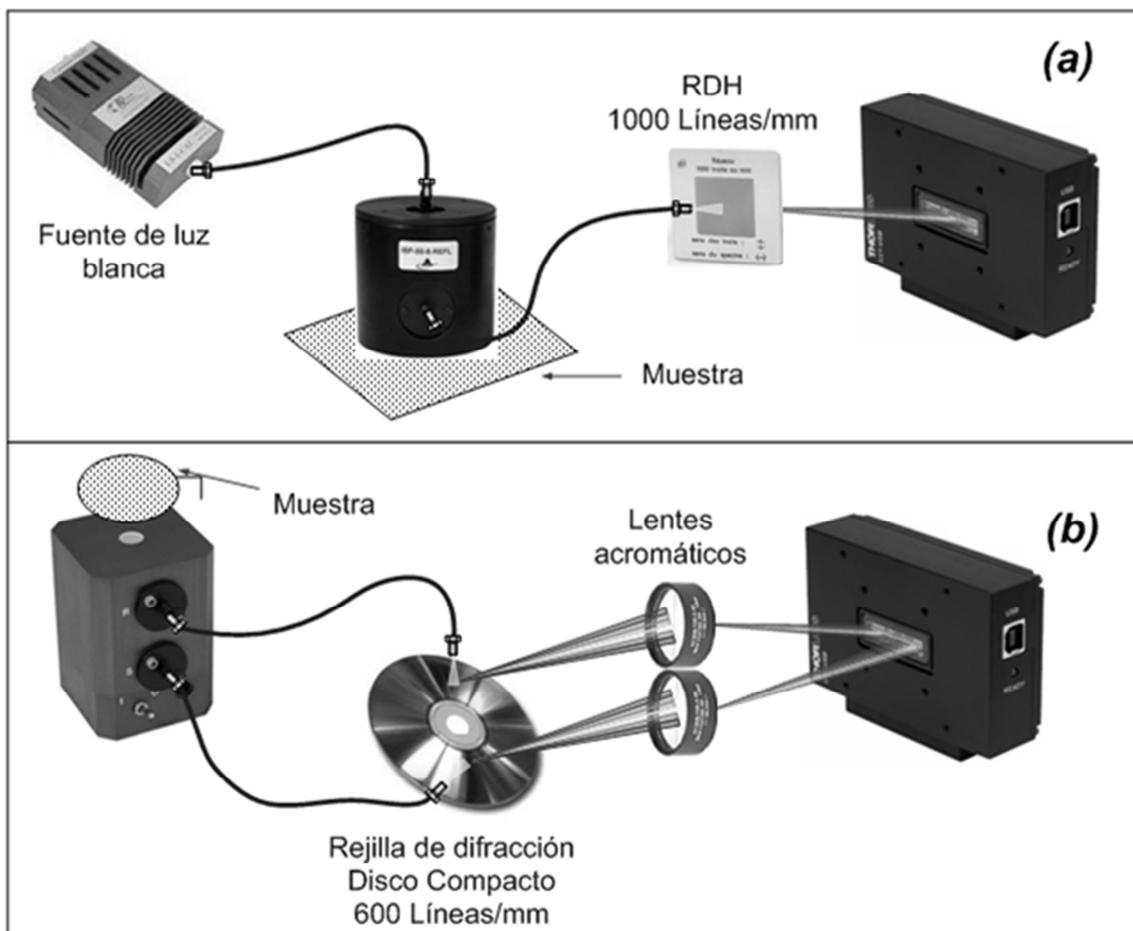


Figura 25. Integración de elementos para la elaboración de; (a) espectrofotómetro de una medición y, (b) espectrofotómetro de doble medición.

Ya sea que se utilicen elementos dispersores por transmisión (Figura 25 - (a)) o reflexión (Figura 25 - (b)), para la elaboración del sistema experimental planteado en esta tesis primeramente es necesaria una fuente de luz. Dicha luz es transportada por medio de fibras óptica y conectada a la esfera integradora en donde se tendrá la luz difusa la cual tendrá contacto con la muestra a medir, el elemento dispersor es empleado para descomponer la luz en todos los espectros que la componen, y por último, ya sea que se utilicen lentes para enfocar la luz dispersada o no, se emplea el arreglo lineal CCD para detectar la intensidad de luz de cada una de las longitudes de onda del espectro visible (Perfiles de intensidad).

Las características que tendría un espectrofotómetro con los elementos descritos es ser un sistema compacto, económico, funcional y con el cual se podrán tener mediciones simultáneas con disminución de ruido.

CAPITULO 3.

ESPECTROFOTÓMETRO DE UNA MEDICION.

Se diseñó un espectrofotómetro de una medición con el cual se tendrían las bases del funcionamiento de cada uno de los elementos que integran el prototipo experimental, esto es lo que se abordará en este capítulo al igual que el principio de funcionamiento del modelo de espectrofotómetro diseñado en esta tesis.

3.1 Esquema general.

Antes de comenzar a diseñar el prototipo de espectrofotómetro de doble medición era necesario caracterizar el comportamiento de los elementos a usar al igual que su función, es por ello que se planteó un espectrofotómetro de una medición (medición simple) para poder conocer estos detalles. El esquema de la Figura 26 representa de forma general como es que se ensambló este prototipo.

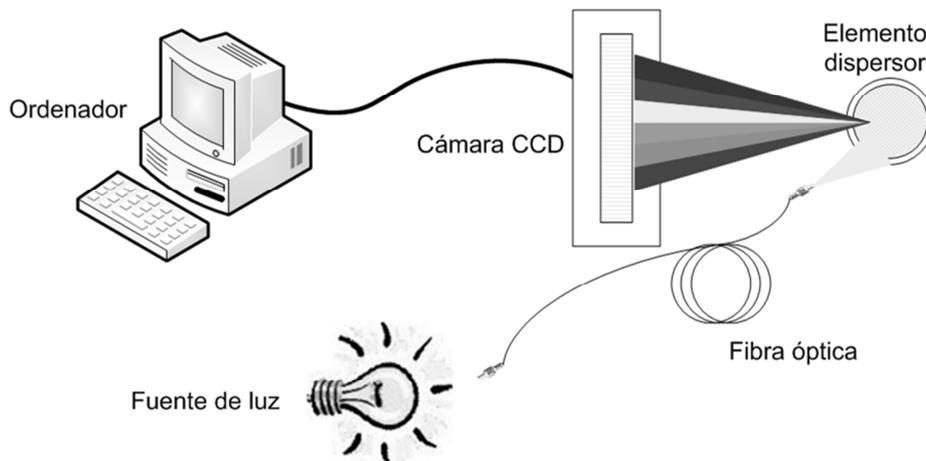


Figura 26. Diseño general propuesto para el espectrofotómetro de una medición por reflexión.

3.2 Principio de operación.

Como se explicó en el capítulo 1, los componentes básicos de un espectrofotómetro son: fuente de luz, monocromador (elemento dispersor), la muestra y el detector de luz. En este caso se emplea una fuente de luz blanca la cual se transporta por medio de fibra óptica hasta el elemento dispersor. Este último dispersa la luz en todas sus longitudes de onda (dispersión cromática) las cuales se hacen incidir en toda la zona de lectura del elemento fotodetector (cámara CCD). Las lecturas son recogidas por una computadora la cual registrará la imagen espectral a partir de la cual se extraerán los perfiles de intensidad. Los

espectros de reflectancia se obtendrán a partir de la cantidad proporcional de luz reflejada por la superficie (muestra) en función de las longitudes de onda, relacionándola con la luz incidente.

El funcionamiento general de este espectrofotómetro consiste básicamente en iluminar la muestra con luz blanca y calcular la cantidad de luz que refleja dicha muestra en una serie de intervalos de longitudes de onda. Esto se consigue haciendo pasar la luz a través del elemento dispersor, el cual fracciona la luz en distintos intervalos de longitudes de onda. El prototipo se calibra con una muestra blanca (estándar de reflectancia difusa) cuya reflectancia en cada segmento de longitudes de onda se conoce en comparación con las muestra a medir.

3.3 Calibración del espectrofotómetro simple.

A partir del diagrama de bloques de la Figura 27 se realizó la calibración del espectrofotómetro de medición simple.

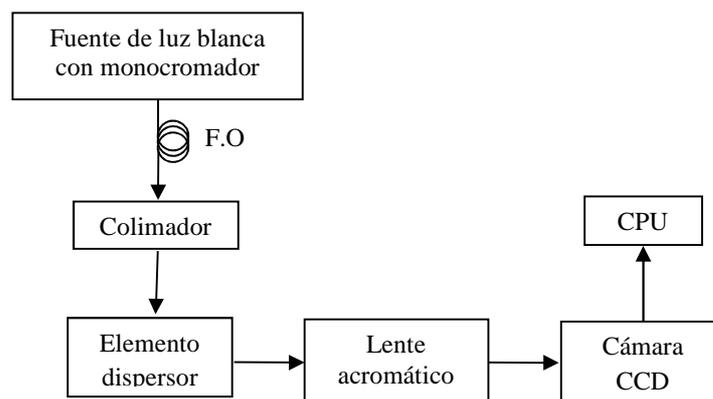


Figura 27. Diagrama de bloques general para la calibración.

Se conectó un extremo de una fibra óptica (F.O.) a la fuente de luz con monocromador y el otro extremo a un colimador. El haz de luz incidió en el elemento dispersor obteniendo luz de todas las longitudes de onda del espectro visible a la reflexión. La luz reflejada se hizo pasar por el lente acromático entrando por la cara plana. Finalmente se alineó la cámara CCD de tal manera que la luz pudiera verse en el centro del arreglo lineal.

Para realizar la calibración del prototipo, el monocromador se usó para seleccionar una longitud de onda específica como se explicará a continuación.

Con la fuente de luz con monocromador se seleccionó la longitud de onda cada 20nm, en el rango de espectro visible, obteniéndose los perfiles de intensidad por medio de la interfaz propia de la cámara CCD (*software Spectra*). De esta manera se lograron gráficos como el de la Figura 28, el cual es la gráfica de calibración conseguida con el diseño de espectrofotómetro de una medición con una rejilla de difracción por reflexión de 600 líneas/mm (CD).

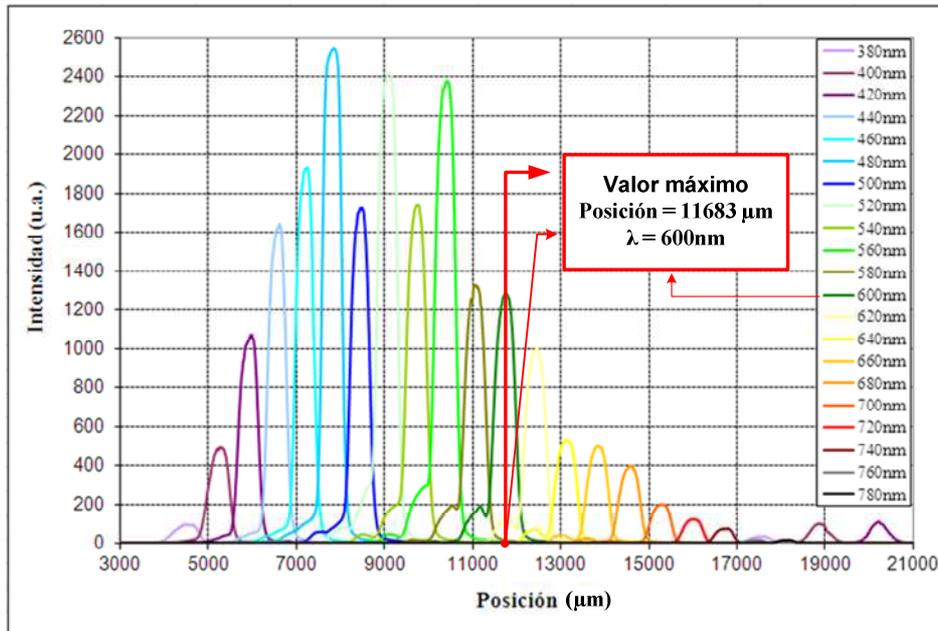


Figura 28. Perfiles de intensidad para el prototipo de espectrofotómetro de una medición con rejilla de difracción por reflexión de 600 líneas/mm (CD).

A partir de los perfiles de intensidad obtenidos con la cámara CCD, para cada longitud de onda, a partir del valor máximo de intensidad, se determinó la posición en la que se encuentra dicho valor, por ejemplo, en la caso presentado en la Figura 28 para $\lambda = 600\text{nm}$ el valor máximo se encuentra en a una distancia de $11683\mu\text{m}$ a partir del inicio de la cámara CCD, lo que corresponde al pixel 1669, sabiendo que cada pixel mide $7\mu\text{m}$. La cámara CCD en arreglo lineal utilizada es una secuencia de pequeños fotosensores de tal manera que es posible registrar la posición en la cual se encuentren los perfiles de intensidad, esta posición se encuentra en μm variando de 0 a 21000. Todo lo anterior es procesado en un programa diseñado en *LabView*, el cual efectúa un ajuste polinomial del valor máximo como función de la posición, pudiendo variar el orden del polinomio de 1 a 3. La información que nos arroja este programa son los coeficientes de ajuste con los cuales se podrá determinar qué posición corresponde a que longitud de onda.

El número de coeficientes de ajuste depende directamente del orden del polinomio seleccionado. Ahora bien, teniendo estos coeficientes se emplea la ecuación (10) para relacionar posición con longitud de onda.

$$\lambda = a_0 + a_1Pos + a_2Pos^2 + a_3Pos^3 \quad (10)$$

donde:

$\lambda =$ Longitud de onda

$a =$ Coeficientes de ajuste

$Pos =$ Posición de la cámara CCD

De esta manera logramos la calibración de nuestro prototipo la cual se utilizará para las mediciones.

3.4 Prototipos de una medición.

Se diseñaron dos espectrofotómetros para medición simple con diferentes elementos dispersores. En el primero se utilizó una rejilla de difracción por reflexión de 600 líneas/mm (disco compacto CD) y en el segundo una RDH por transmisión de 1000 líneas/mm.

Se realizaron estas dos pruebas para conocer cual elemento dispersaba mejor la luz, al igual que la técnica a emplear (reflexión o transmisión).

3.4.1 Espectrofotómetro con disco compacto (CD).

En este prototipo se empleó como fuente de luz una lámpara de xenón. Se utilizó este equipo ya que se requería de mucha intensidad de luz para las mediciones.

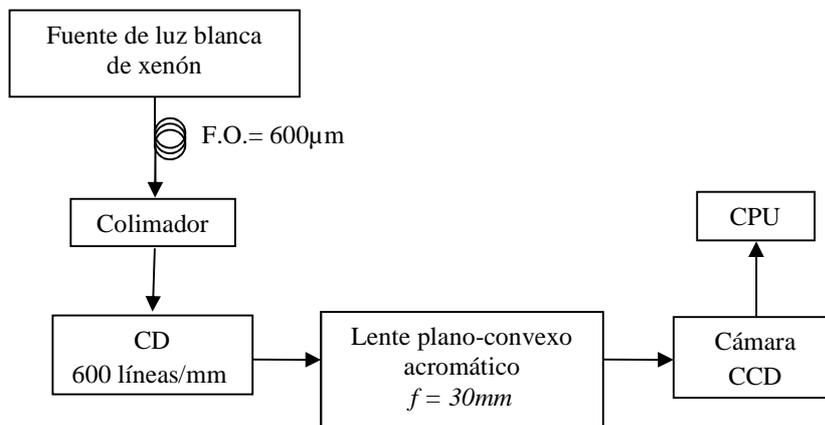


Figura 29. Diagrama de bloques empleado para el espectrofotómetro de una medición con disco compacto (600 líneas/mm).

Este prototipo de espectrofotómetro dispersa la luz en todas sus longitudes de onda (dispersión cromática) y después esa luz se hace incidir en el fotodetector, tal y como se presenta en la Figura 30.

La radiación luminosa es transportada por una fibra óptica, después de ser colimada se hace incidir sobre el elemento dispersor, el cual es una rejilla de difracción por reflexión de 600 líneas/mm, que en si es un disco compacto virgen comercial. Se cortó un círculo de radio de aproximadamente 2cm el cual se acopló en una montura rotatoria. El problema que se presenta al trabajar con este elemento es que la dispersión cromática dependerá del punto exacto en el que el haz de luz incida en el CD, además de la aparición de una deformación del haz reflejado, el cual se corregía mediante la montura rotatoria.

Como el haz de luz presenta difracción aún a la salida del colimador, se uso un lente plano-convexo con $f=30mm$ como medio de enfoque. Ese haz se hace incidir en toda la zona de lectura del fotodetector, el cual es la cámara CCD en arreglo lineal de la Figura 24.

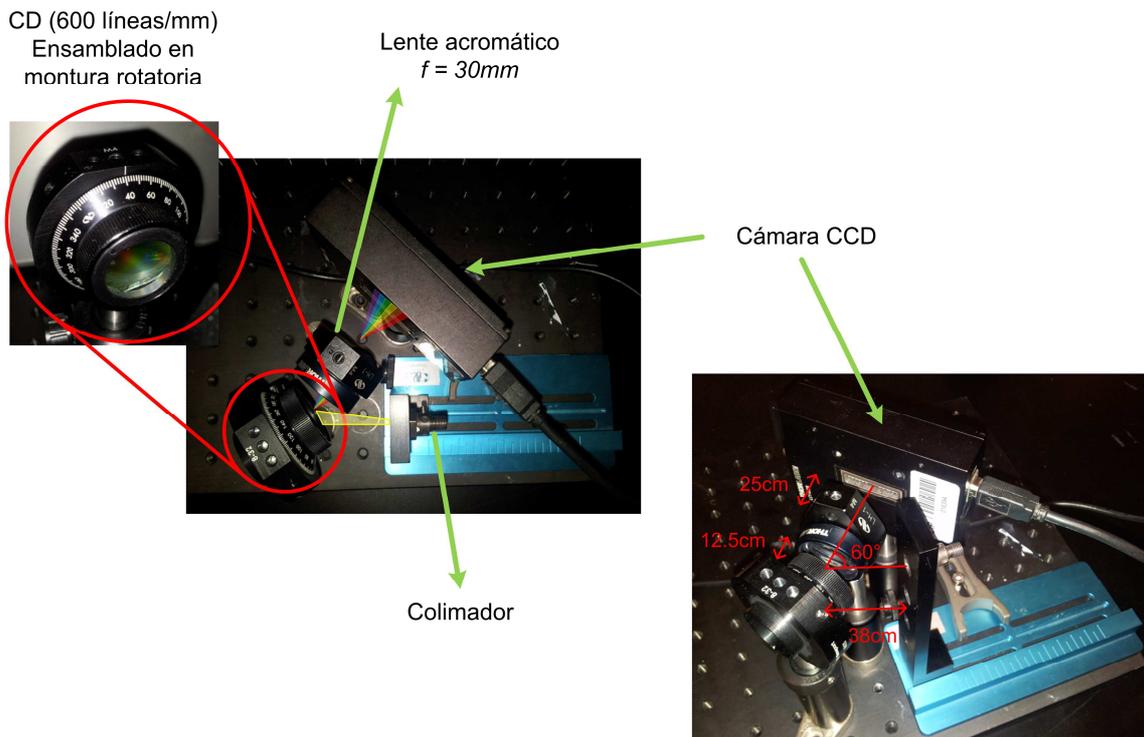


Figura 30. Diagrama de ensamblaje del espectrofotómetro de una medición con disco compacto (600 líneas/mm).

El armado de este prototipo de espectrofotómetro se muestra en la Figura 29. Se puede observar cómo y dónde se da la descomposición de la luz blanca en todas las longitudes de onda que la componen, al igual que el camino que recorre la luz hasta llegar a la cámara CCD.

Con este diseño se realizaron algunas pruebas y mediciones con las cuales se podría conocer si el diseño y su funcionamiento eran correctos, o por lo menos funcionales.

3.4.1.1 Mediciones y resultados.

Para la elaboración de la mejor configuración con la cual se pudiera trabajar, se realizaron varios intentos intercambiando elementos ópticos como lentes de diferente distancia focal, filtros (interferométricos y de densidad neutra), fuentes de luz, fibras ópticas, etc., modificando varias veces la alineación de los dispositivos para conocer el comportamiento de cada uno de ellos. Con todos los ajustes realizados se fue recabando información con la cual se pudo llegar a realizar el prototipo final del espectrofotómetro de una medición.

Para comprobar su funcionamiento se realizaron mediciones de reflectancia difusa comparándolo con un espectrofotómetro comercial USB4000 de *Ocean Optics* el cual tiene una resolución de 0.3nm. Las mediciones se realizaron empleando los elementos presentados en el diagrama de bloques de la Figura 31. En estas mediciones se usó la esfera integradora *ISP-50-8-R-GT* de *Ocean Optics* para recolectar luz difusa.

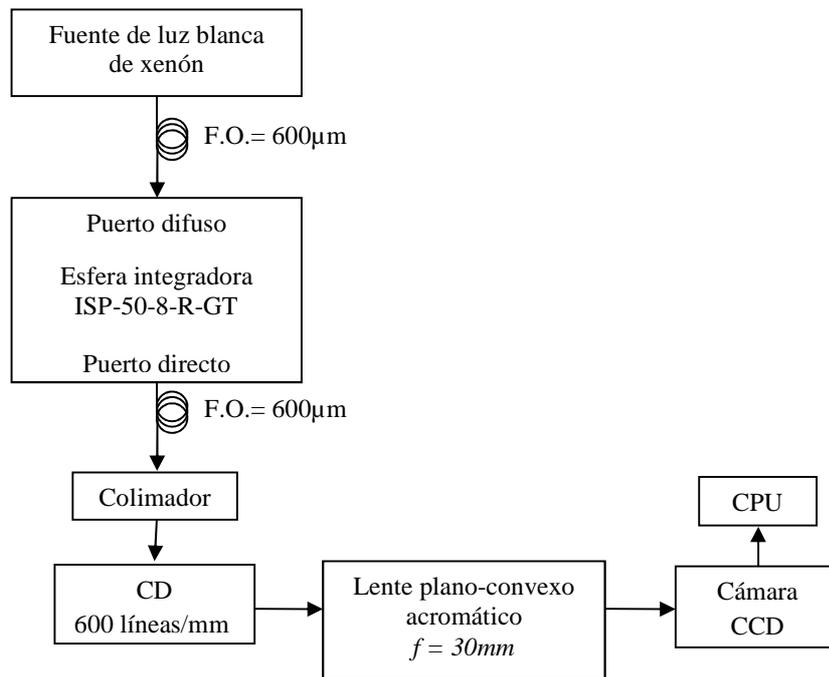


Figura 31. Diagrama de bloques del espectrofotómetro empleado para la medición de reflectancia difusa con prototipo de disco compacto.

Utilizando este arreglo se realizaron mediciones de espectros de reflectancia de una muestra de recubrimientos de pintura, donde se seleccionaron 6 diferentes colores azules, variando el brillo, tono, etc., como se muestra en la siguiente Tabla 2.

Muestra	Código de la muestra
	A1
	A2
	A3
	A4
	A5
	A6

Tabla 2. Muestras de colores para mediciones de espectros de reflectancia en recubrimientos de pinturas.

Se escogieron diferentes azules para determinar si la sensibilidad del prototipo era suficiente como para poder distinguir entre diferentes tonalidades de un mismo color.

Se conectó un extremo de la fibra óptica de 600 μm a la fuente de luz de xenón y el otro al puerto difuso de la esfera integradora. El puerto directo se acopló al colimador SMA por medio de otra fibra de 600 μm . El haz de luz se incidió en el centro del disco compacto para obtener luz dispersa cromática a la reflexión. La luz reflejada se hizo pasar por el lente plano-convexo acromático entrando por la cara plana. Finalmente se alineó la cámara CCD de tal manera que luz pudiera verse en el centro del arreglo lineal. Se colocó la esfera integradora sobre cada uno de los colores muestra y los resultados se exponen en la Figura 32.

La metodología que se siguió para realizar las mediciones fue la siguiente:

1. Encender la fuente de luz blanca.
2. Colocar la esfera integradora sobre la muestra.
3. Guardar la imagen espectral con el *software* empleado (perfiles de intensidad).
4. Reconstituir los datos recogidos.

Como señal de referencia se midió un estándar de reflectancia difusa (*Str*), el cual tiene un valor de reflectancia del 99%. El material de lo que está hecho este estándar es del mismo que el del recubrimiento de la esfera integradora usada en estas mediciones, es decir, *Spectralon*.

Al valor de intensidad reflejada que se le denomina como “fondo” o *Black*, es aquella medición en la cual no hay ninguna iluminación, es decir, es el ruido de fondo propio de nuestro sistema (R_F).

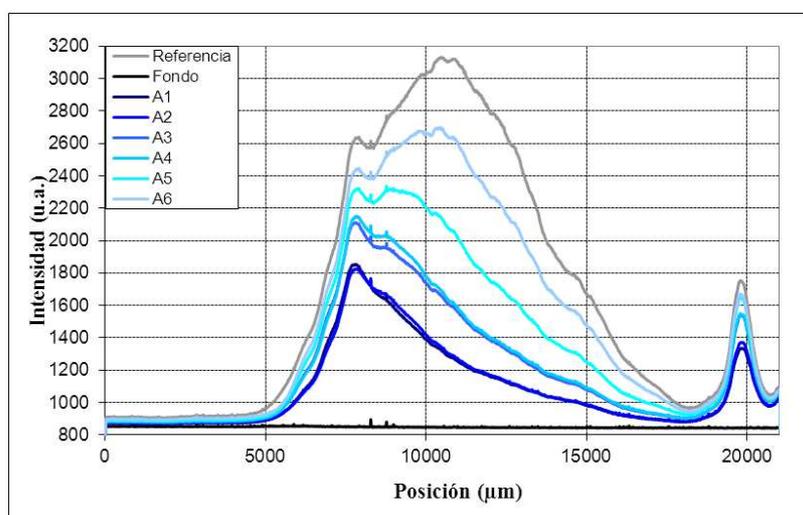


Figura 32. Imagen espectral obtenida con el espectrofotómetro de una medición diseñado con disco compacto.

Con la finalidad de comparar el prototipo de espectrofotómetro de una medición con CD, se realizaron las mismas mediciones con el espectrofotómetro comercial (*Ocean Optics USB4000*), como se muestra en el diagrama de bloques de la Figura 33.

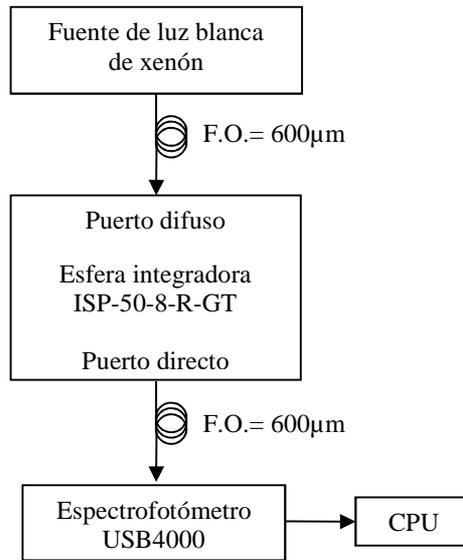


Figura 33. Diagrama de bloques empleado para mediciones con espectrofotómetro comercial (USB4000).

Se conectó un extremo de la fibra óptica de núcleo de 600µm a la fuente de luz de xenón y el otro al puerto difuso de la esfera integradora. El puerto directo se acopló al espectrofotómetro por medio de otra fibra de núcleo de 600µm. Se colocó la esfera integradora sobre cada uno de los colores muestra y usando el *software* propio del espectrofotómetro comercial (*OOIBase32*) se recolectaron los espectros de reflexión (*L*). Los resultados son presentados en la Figura 34.

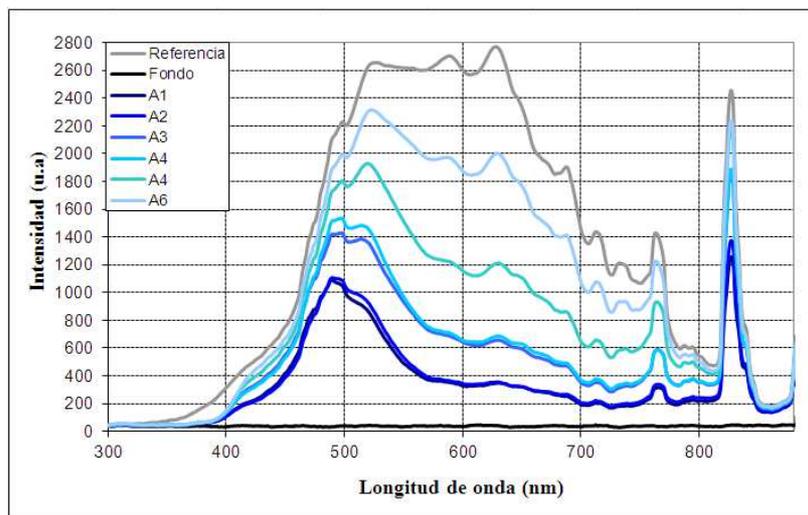


Figura 34. Espectros de reflexión obtenidos con el espectrofotómetro USB4000.

Empleando la ecuación (11) se calcularon, a partir de los datos de medición, los espectros de reflectancia obtenidos tanto para el espectrofotómetro comercial, como para el prototipo diseñado, presentándose los resultados en la Figura 35 y la Figura 36.

$$Re = \frac{L - R_F}{Str - R_F} \quad (11)$$

donde:

Re = Reflectancia

L = Valores de la medición

R_F = Ruido de fondo

Str = Referencia (Estandar de reflectancia)

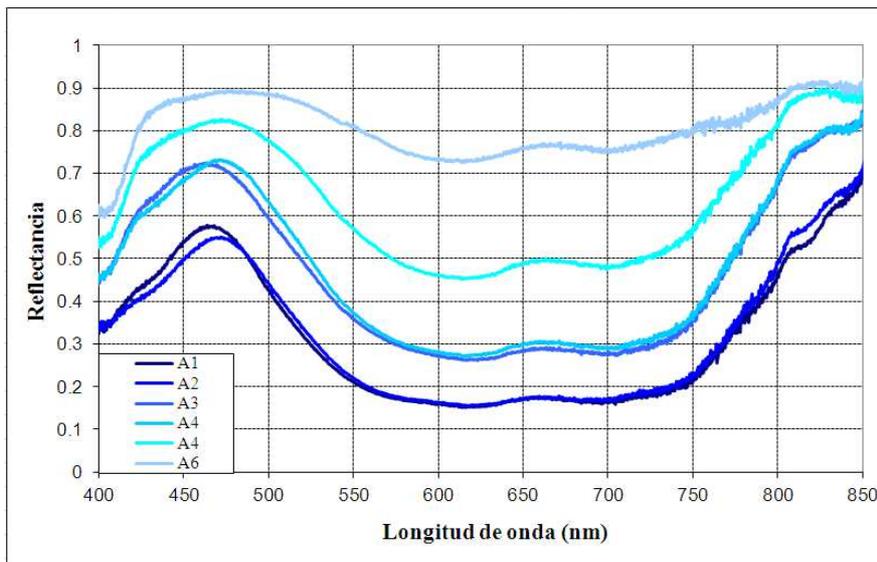


Figura 35. Espectros de reflectancia obtenidos con el espectrofotómetro de una medición diseñado con disco compacto.

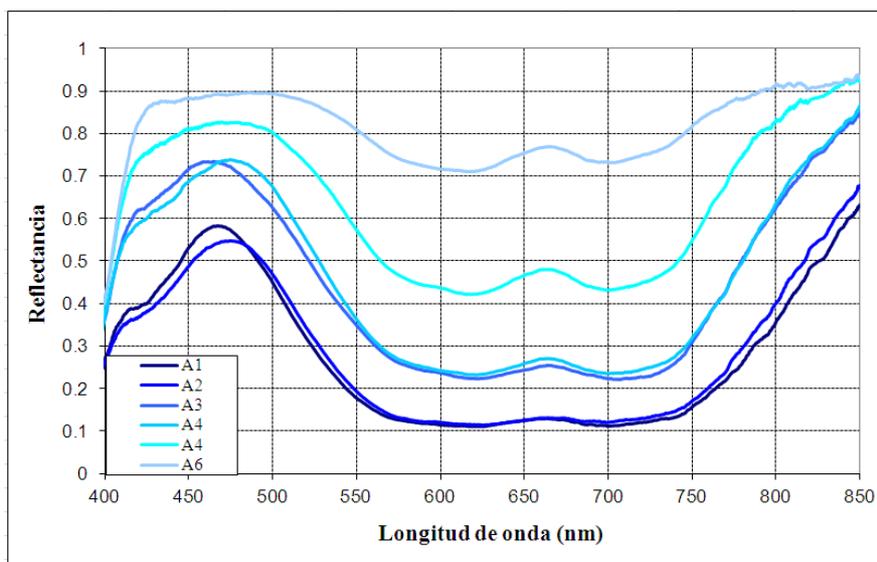


Figura 36. Espectros de reflectancia obtenidos con el espectrofotómetro comercial USB4000.

Para poder visualizar mejor la comparación entre el espectrofotómetro comercial y el prototipo, se realizaron gráficos individuales mostrando los resultados obtenidos con cada uno de los colores muestreados (Figura 37 a la Figura 42). Como se puede ver, con el prototipo para una medición se obtiene una buena concordancia para la reflectancia, en comparación con el sistema comercial empleado, existiendo una discrepancia en las mediciones de $\lambda = 550\text{nm}$ a $\lambda = 700\text{nm}$ para las muestras A1, A2, A3 Y A5, esto es debido a la baja relación señal/ruido que se tiene con el prototipo experimental.

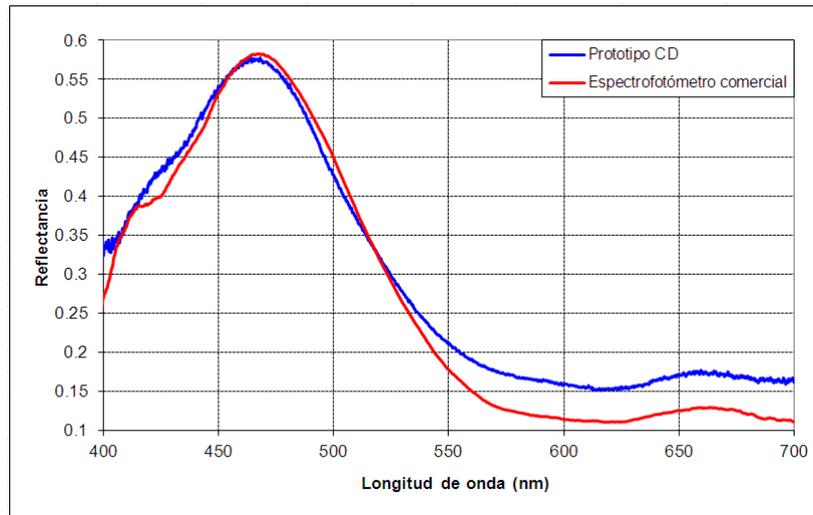


Figura 37. Comparación de espectros de reflectancia para la muestra A1.

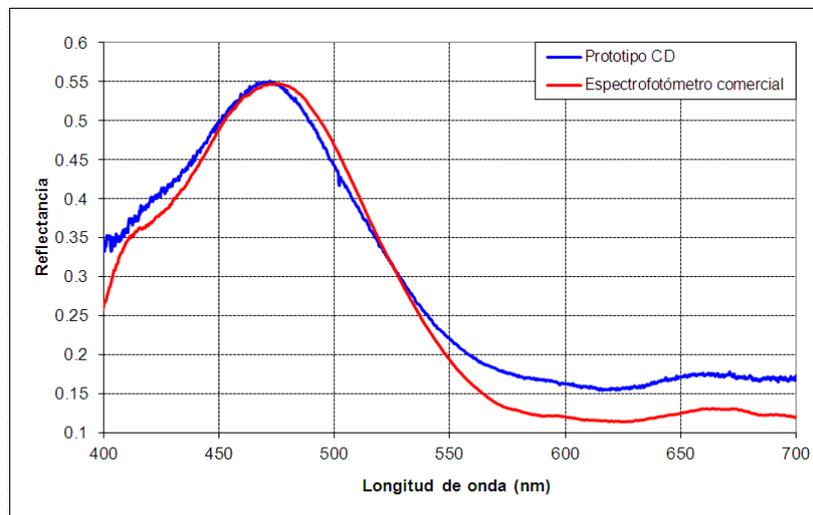


Figura 38. Comparación de espectros de reflectancia para la muestra A2.

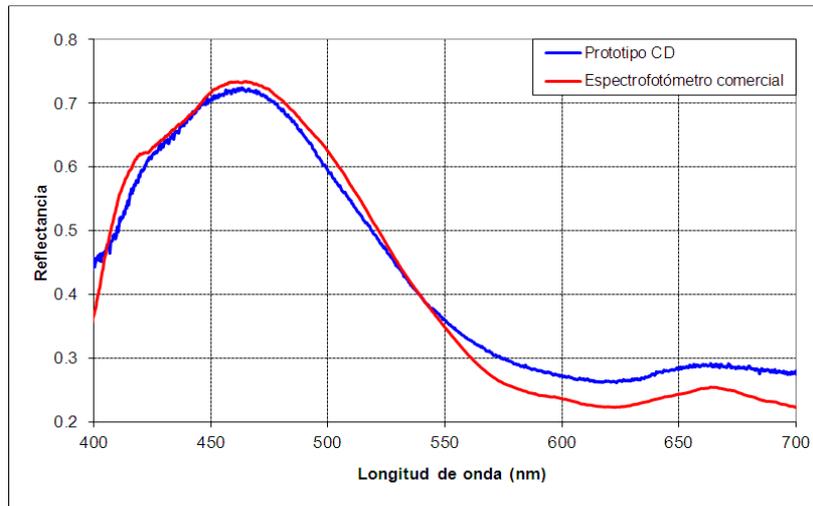


Figura 39. Comparación de espectros de reflectancia para la muestra A3.

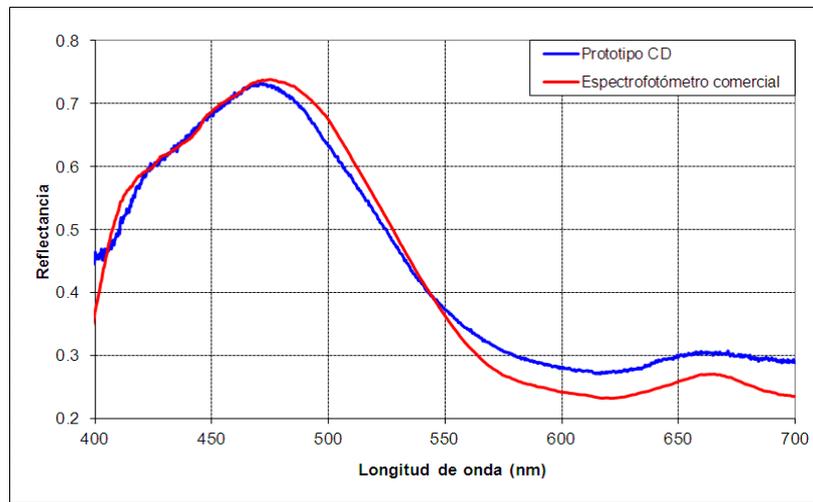


Figura 40. Comparación de espectros de reflectancia para la muestra A4.

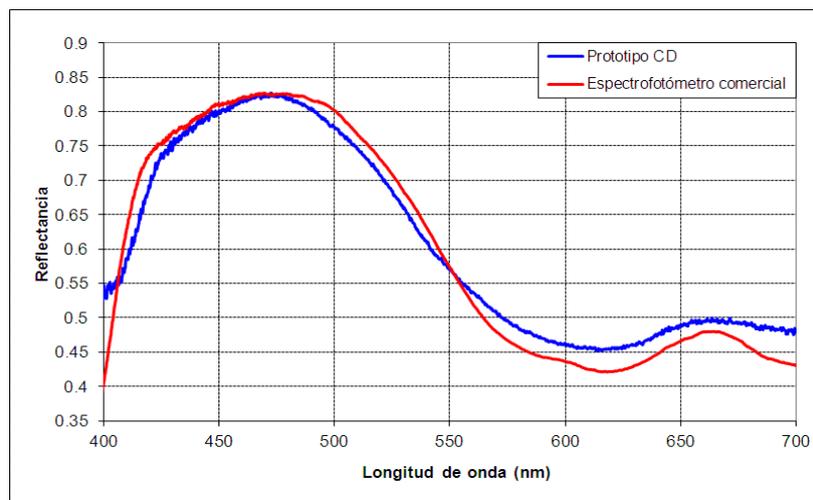


Figura 41. Comparación de espectros de reflectancia para la muestra A5.

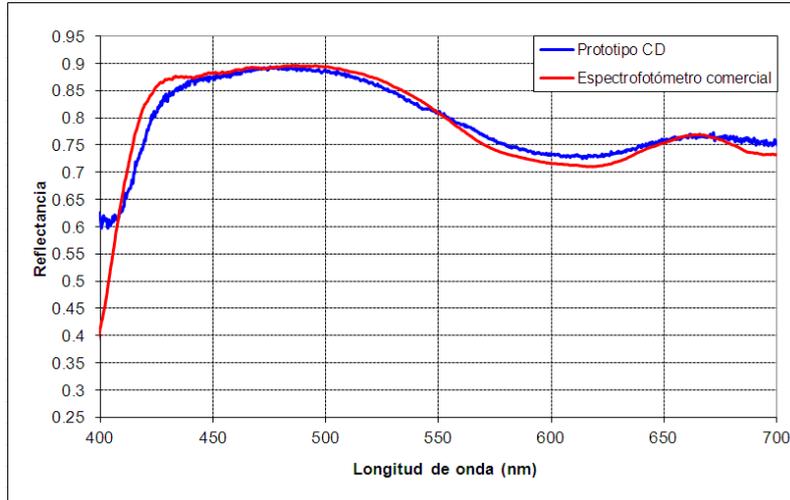


Figura 42. Comparación de espectros de reflectancia para la muestra A6.

Para el caso de la muestra A6 las mediciones obtenidas con el prototipo y el sistema comercial concuerdan en casi todo el rango espectral, esto es debido a que esta muestra es mucho más clara que las anteriores, por ende refleja más luz lográndose con ello una relación señal/ruido más alta y unos resultados más parecidos.

3.4.2 Espectrofotómetro con rejilla de difracción holográfica.

Para el ensamble de este prototipo de espectrofotómetro de una medición se emplearon el mismo esquema básico mostrado en la sección anterior, con la excepción de una rejilla de difracción holográfica (RDH) de 1000 líneas/mm que se utilizó como elemento dispersor, y la eliminación del lente acromático, tal y como se presenta en el diagrama de bloques de la Figura 43.

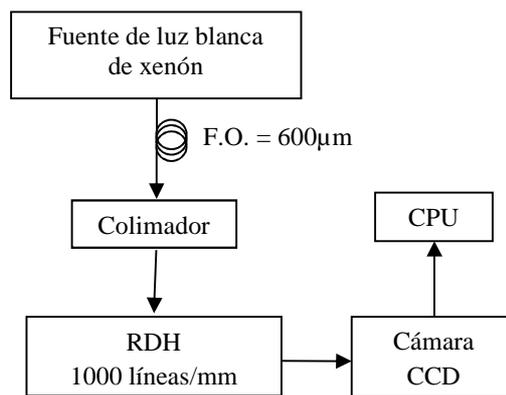


Figura 43. Diagrama de bloques empleado para el espectrofotómetro de una medición con RDH (1000 líneas/mm).

Se acopló la fuente de luz de xenón al colimador empleando una fibra óptica, por la cual se transmite la luz blanca para después incidir en la RDH a incidencia normal. El haz resultante se alineó en el centro de la cámara CCD.

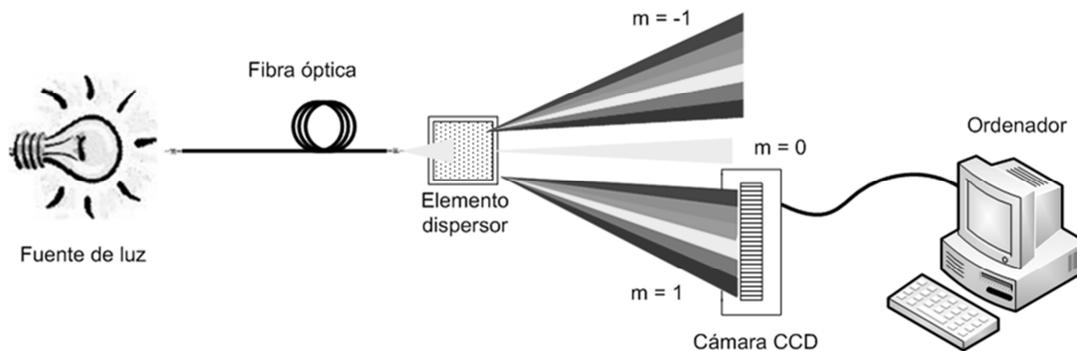


Figura 44. Esquema para el espectrofotómetro de una medición con rejilla de difracción holográfica de 1000 líneas/mm.

Para este caso la alineación de todo el sistema se facilitó mucho, ya que no se tenía que buscar el mejor ángulo de incidencia para obtener la dispersión cromática y al utilizar esta rejilla de difracción no importa en qué parte de ella se incida el haz ya que no se deformará como en el caso del disco compacto. La principal desventajas al usar una rejillas de difracción holográfica por transmisión es que la intensidad de luz que se obtiene es mucho menor que al emplear el CD, ya que la intensidad se distribuye en los diversos ordenes de dispersión, tal y como se explicó en el punto 2.2.2.

Se calibró el prototipo y de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 3.4.1.1 se realizaron mediciones de espectros de reflectancia difusa.

3.4.2.1 Mediciones y resultados.

Una vez calibrado el sistema y obtenidos los coeficientes de ajuste, se realizaron mediciones empleando el diagrama de bloque que se presenta a continuación:

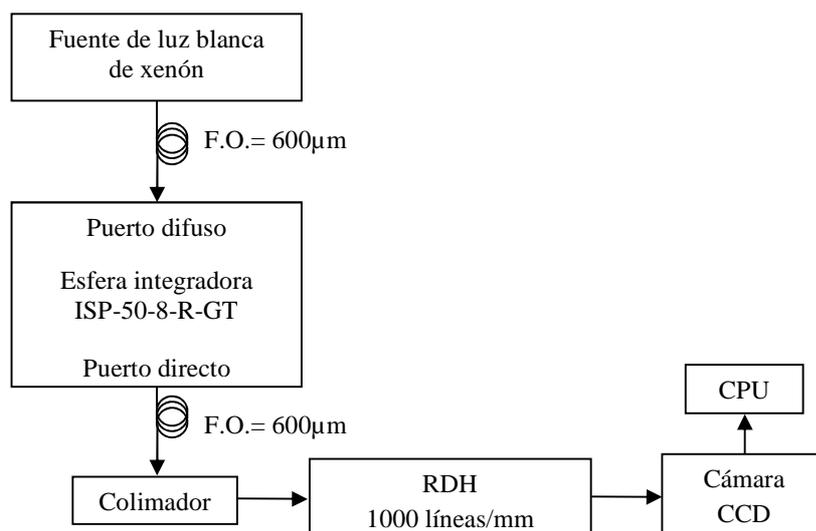


Figura 45. Diagrama de bloques empleado para la medición de espectros de reflectancia difusa con prototipo con RDH.

En este caso se empleó una tablilla de colores estandarizados para realizar las pruebas correspondientes. Se colocó la esfera integradora sobre 9 muestras de colores diferentes obteniéndose las imágenes espectrales por medio del *software Spectra (L)*. De igual manera se tomaron los espectros de reflexión utilizando como muestra el estándar de reflexión difusa (Str) y el ruido de fondo (R_F).

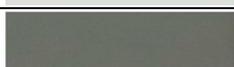
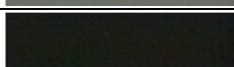
Muestra	Color
	Naranja
	Morado
	Azul
	Verde
	Rojo
	Amarillo
	Blanco
	Gris
	Negro

Tabla 3. Muestras de para mediciones de reflectancia difusa de la tabla estandarizada “ColorChecker”.

Los resultados obtenidos son mostrados en la Figura 46.

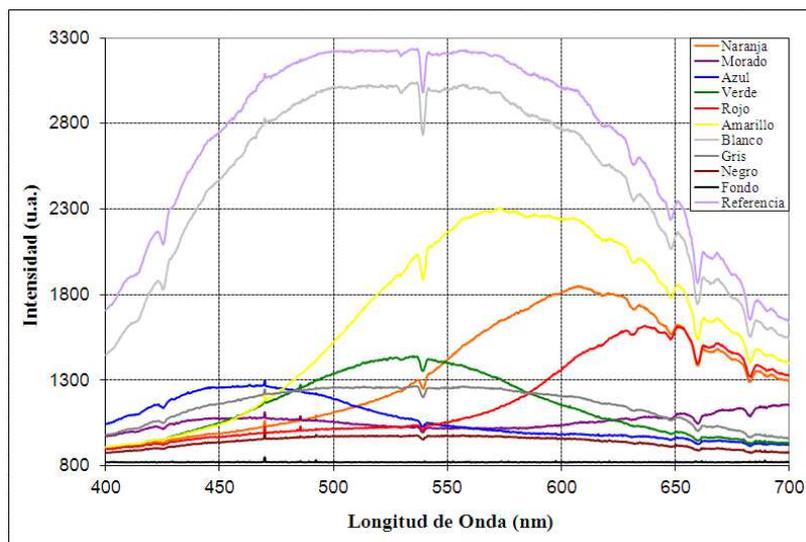


Figura 46. Espectros de reflexión obtenidos con el prototipo de espectrofotómetro de una medición con RDH.

De igual manera, con fines de comparación, se realizaron las mismas mediciones empleando el espectrofotómetro comercial (Figura 33), con el cual se lograron obtener los espectros de reflexión que se presentan en la Figura 47.

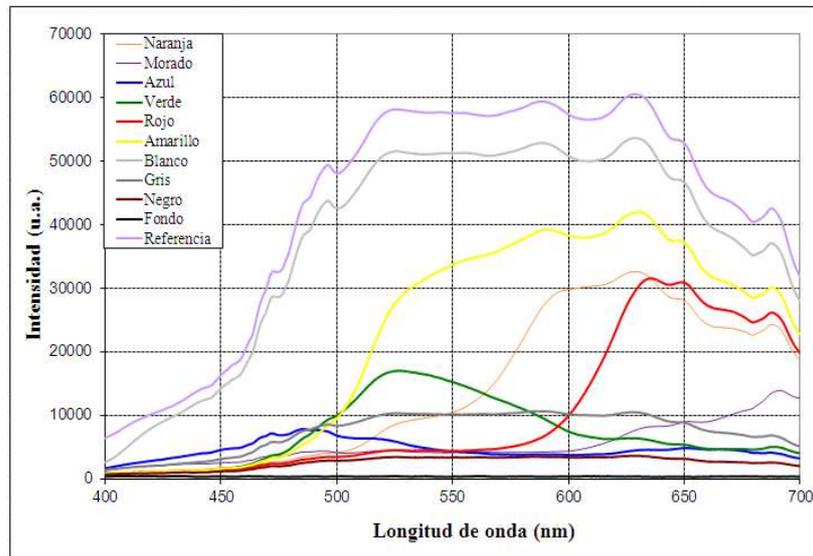


Figura 47. Espectros de reflexión obtenidos con el espectrofotómetro comercial USB4000.

Para obtener los espectros de transmitancia y poder realizar la comparación entre el espectrofotómetro comercial y el diseñado a partir de una rejilla de difracción holográfica, se empleó la fórmula (12), donde Tr es el valor de transmitancia obtenido. De esta manera se lograron los resultados mostrados en la Figura 48 y en la Figura 49.

$$Tr = \frac{L - R_F}{Str - R_F} \quad (12)$$

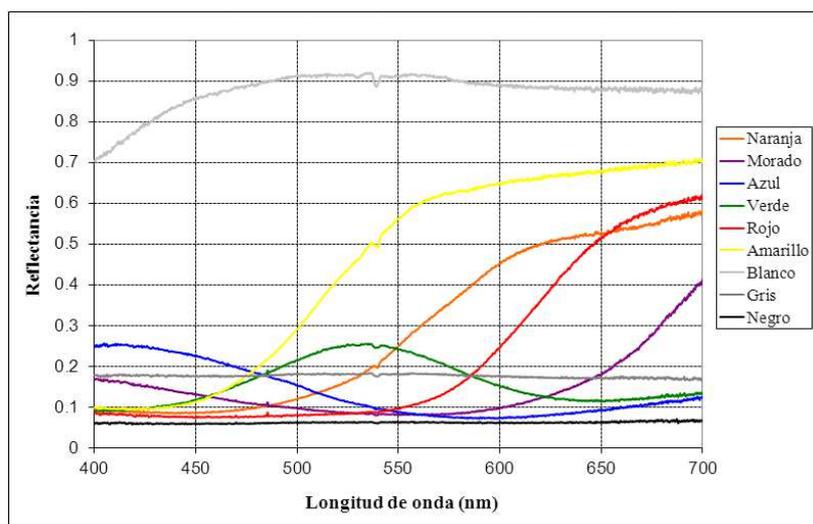


Figura 48. Espectros de reflectancia obtenidos con el prototipo de espectrofotómetro para una medición con RDH.

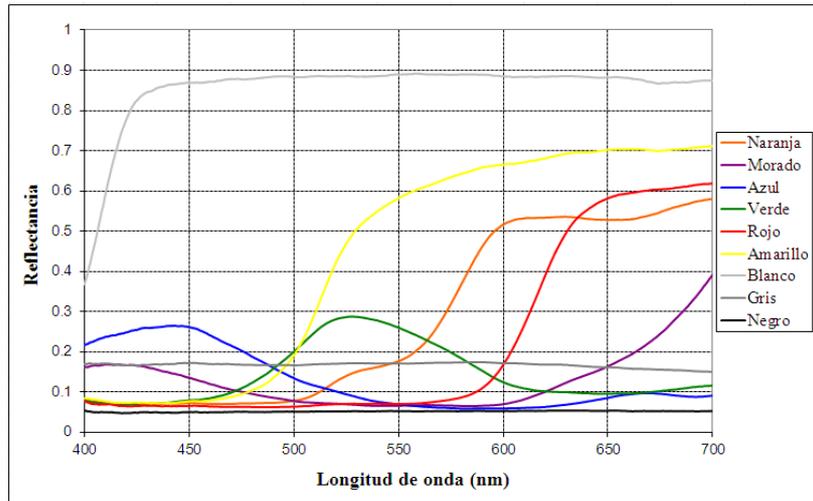


Figura 49. Espectros de reflectancia obtenidos con el espectrofotómetro comercial (USB4000).

Para el caso de la Figura 48, mientras más luz sea reflejada por la muestra mayor será la relación señal/ruido y por ende mejores serán los resultados obtenidos, es por ello que para los colores como el amarillo o el naranja las mediciones son mucho más apreciables que para el caso de colores como es el azul o el morado.

Para poder visualizar mejor la diferencia entre mediciones se realizaron gráficas individuales mostrando los resultados obtenidos con cada uno de los colores muestreados, tal y como se presenta en las siguientes figuras:

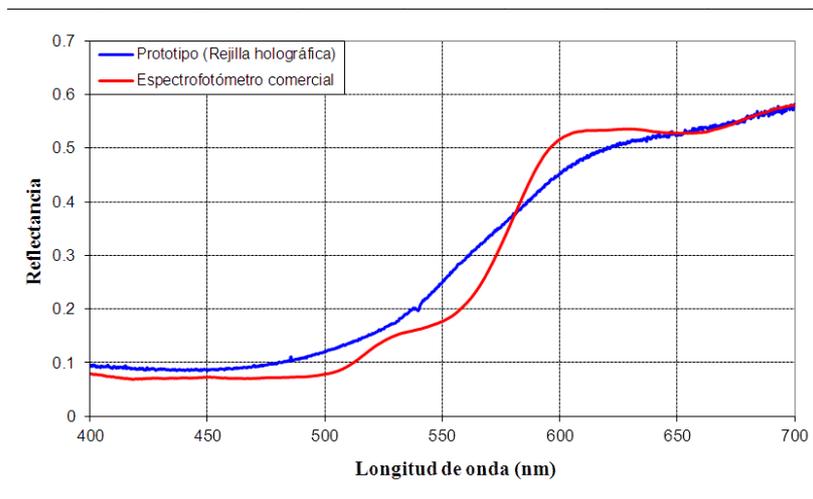


Figura 50. Espectros de reflectancia obtenidos con el espectrofotómetro USB4000 y el prototipo para una medición con RDH muestreando el color naranja del *ColorChecker*.

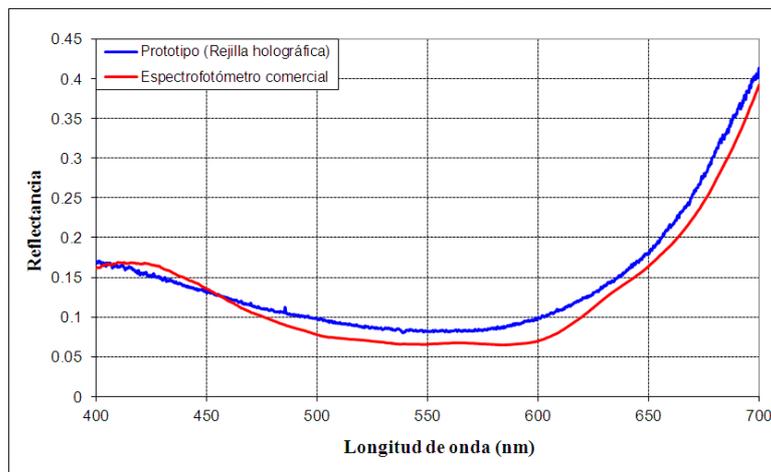


Figura 51. Espectros de reflectancia obtenidos con el espectrofotómetro USB4000 y el prototipo para 1 medición con RDH muestreando el color morado del *ColorChecker*.

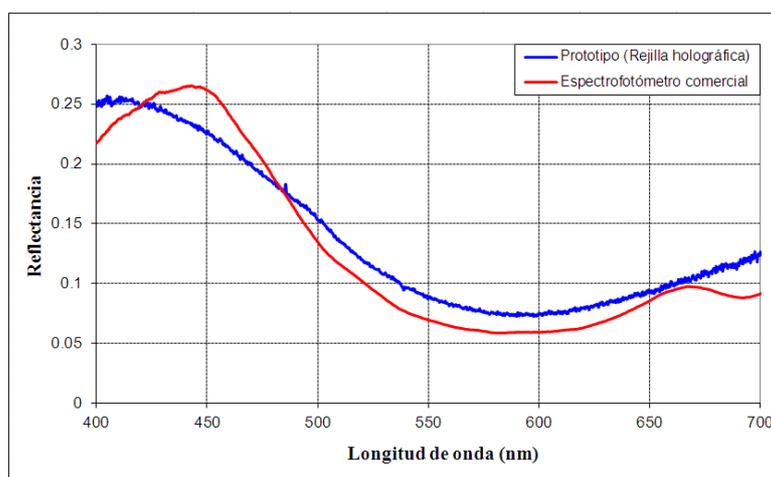


Figura 52. Espectros de reflectancia obtenidos con el espectrofotómetro USB4000 y el prototipo para 1 medición con RDH muestreando el color azul del *ColorChecker*.

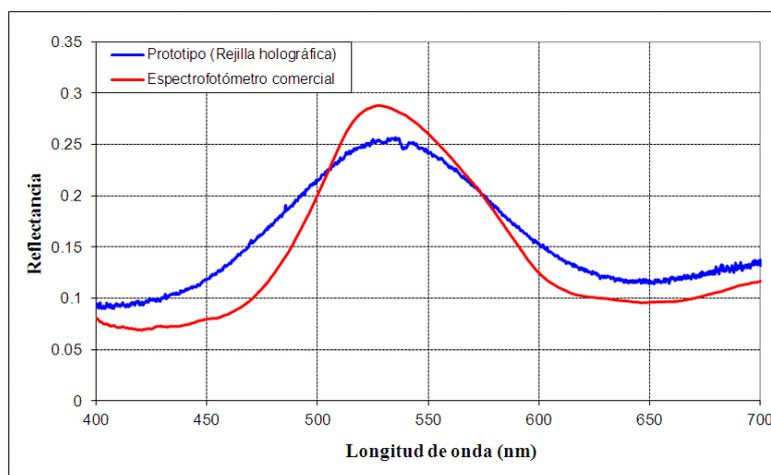


Figura 53. Espectros de reflectancia obtenidos con el espectrofotómetro USB4000 y el prototipo para 1 medición con RDH muestreando el color verde del *ColorChecker*.

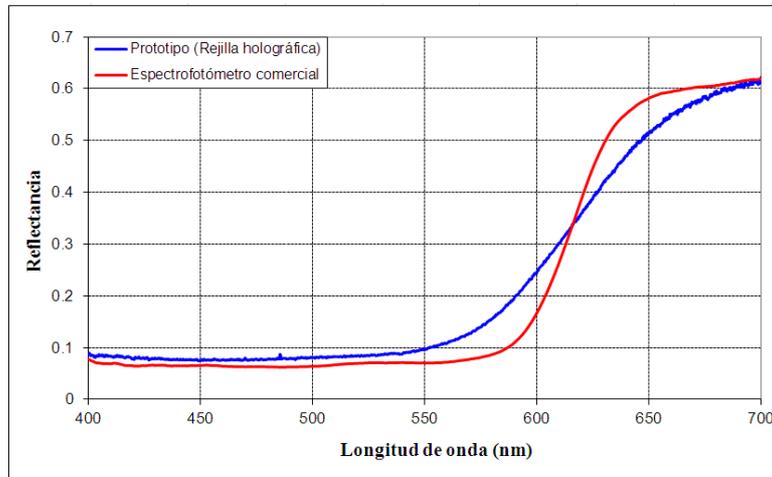


Figura 54. Espectros de reflectancia obtenidos con el espectrofotómetro USB4000 y el prototipo para 1 medición con RDH muestreando el color rojo del *ColorChecker*.

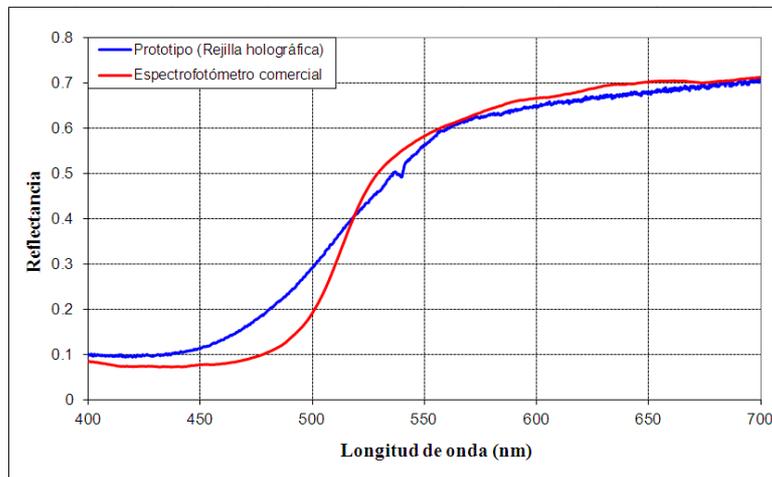


Figura 55. Espectros de reflectancia obtenidos con el espectrofotómetro USB4000 y el prototipo para 1 medición con RDH muestreando el color amarillo del *ColorChecker*.

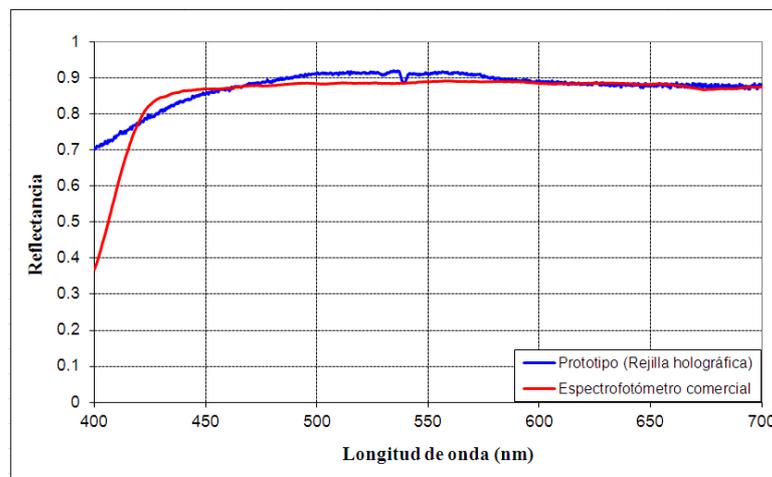


Figura 56. Espectros de reflectancia obtenidos con el espectrofotómetro USB4000 y el prototipo para 1 medición con RDH muestreando el color blanco del *ColorChecker*.

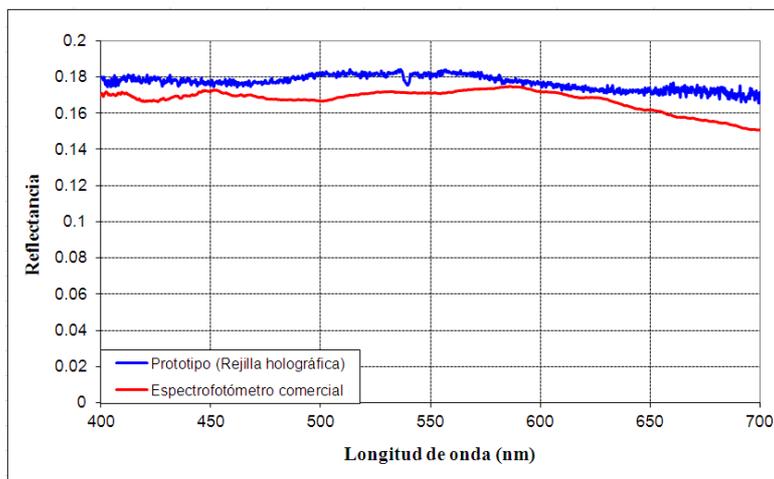


Figura 57. Espectros de reflectancia obtenidos con el espectrofotómetro USB4000 y el prototipo para 1 medición con RDH muestreando el color gris del *ColorChecker*.

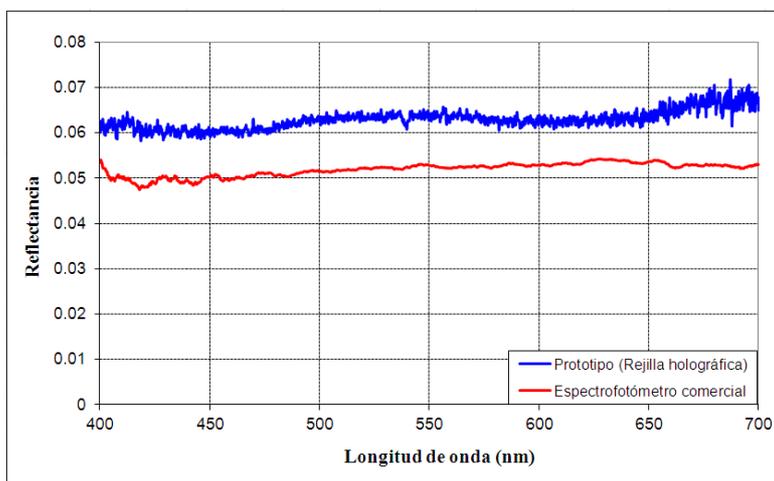


Figura 58. Espectros de reflectancia obtenidos con el espectrofotómetro USB4000 y el prototipo para 1 medición con RDH muestreando el color negro del *ColorChecker*.

Como se mencionó anteriormente, las muestras que reflejan más luz son aquellas en las cuales la comparación será mejor entre el sistema comercial (USB4000) y el prototipo experimental para una medición con RDH, es decir, mientras mayor sea la reflectancia mejor será la comparación entre los sistemas de medición, como en el caso de la muestra blanca (Figura 56). El color amarillo refleja mucha luz pero solo en un cierto rango de longitud de onda (550nm - 700nm), antes de ese rango las variaciones entre los dos sistemas son más apreciables debido a la relación señal/ruido que tiene el prototipo diseñado. De esta manera pueden analizarse cada una de las gráficas de reflectancia mostradas de la Figura 50 a la Figura 58. Para algunas muestras la comparación entre el prototipo con RDH y el espectrofotómetro comercial varía mucho, pero aun así se puede comprobar que es posible realizar mediciones con este nuevo sistema experimental.

Una vez comprobando la funcionalidad del sistema se continuó con la elaboración del espectrofotómetro para dos mediciones simultáneas.

CAPITULO 4

ESPECTROFOTÓMETRO DE MEDICION DOBLE.

En este capítulo se explicará el funcionamiento del espectrofotómetro doble para medios inhomogéneos, su funcionamiento, mediciones y resultados. Es importante remarcar que esta tesis plantea tan solo un prototipo, con el cual se podría llegar a obtener un sistema de medición modular. Al igual que en el capítulo anterior, se realizó una comparación entre las mediciones logradas con el prototipo planteado y el sistema comercial.

4.1 Esquema general.

Tomando como referencia el espectrofotómetro de una medición se diseñó un sistema para dos mediciones simultáneas en el cual se tienen dos caminos ópticos geoméricamente similares. El ensamble planteado se presenta en el esquema de la Figura 59.

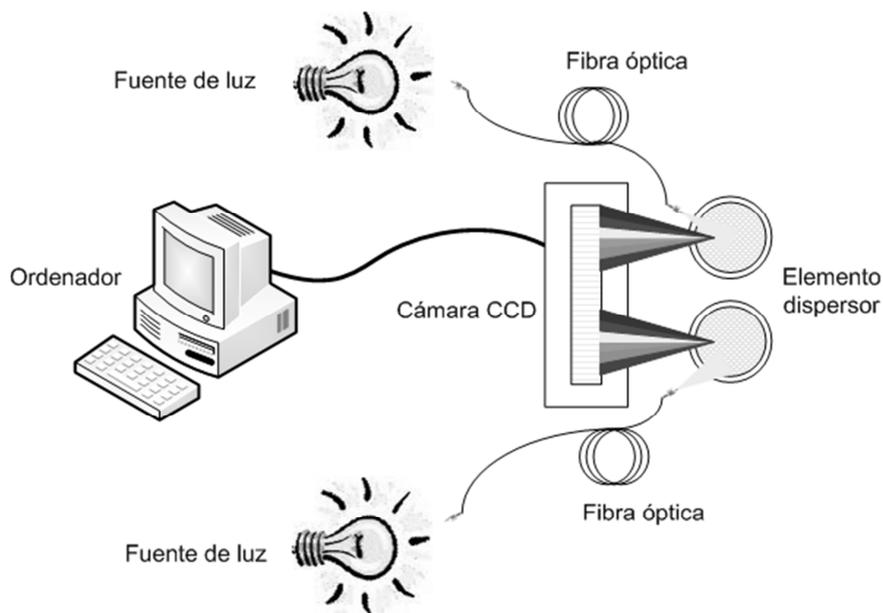


Figura 59. Diseño general para el espectrofotómetro de dos mediciones simultáneas por reflexión.

Se armaron dos prototipos de espectrofotómetro doble diferenciados por el elemento de dispersión cromática (disco compacto y RDH) por reflexión y transmisión, lográndose resultados diferentes para cada uno.

4.2 Calibración del espectrofotómetro doble.

La manera en que se realizó la calibración de este prototipo es muy parecida al del espectrofotómetro de una medición, con la fuente de luz con monocromador se seleccionaron longitudes de onda en el rango de 400nm a 700nm cada 20nm obteniéndose los perfiles de intensidad por medio de la interfaz propia de la cámara CCD (*software Spectra*), este procedimiento se realizó para los dos caminos ópticos, es decir, primero se conectó la fibra óptica del camino uno a la fuente de luz con monocromador, se registraron los perfiles de intensidad y después se conectó la fibra óptica del camino dos repitiéndose el procedimiento de adquisición de información. El diagrama de bloques mostrado en la Figura 60 fue el que se utilizó para la elaboración de la calibración.

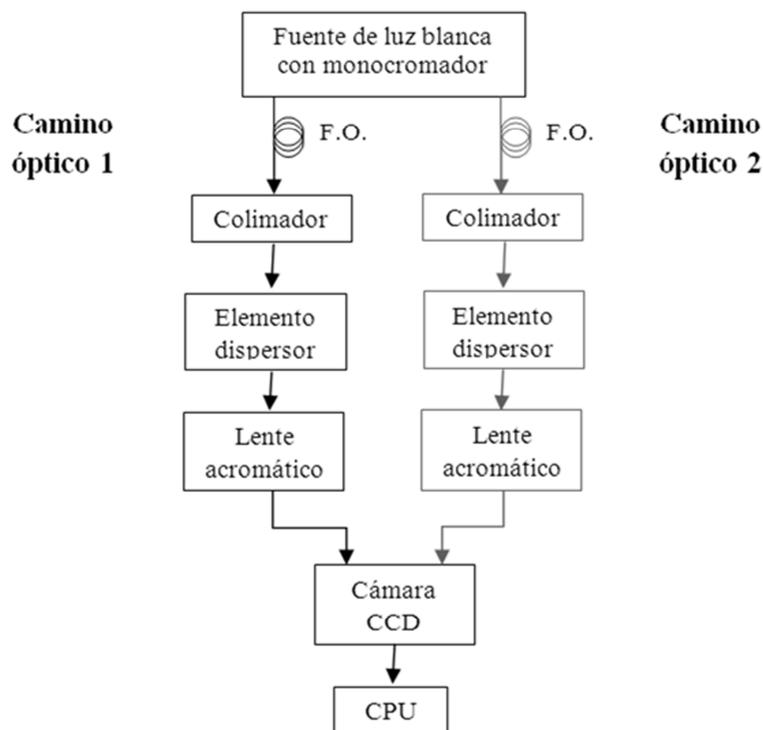


Figura 60. Diagrama de bloques general para la calibración del espectrofotómetro doble.

Se usó el monocromador de tal manera que se pudiera seleccionar una longitud de onda específica; este aparato (monocromador) solo se empleó en la calibración, puesto que para las mediciones correspondientes se utilizó otra fuente de luz.

Siguiendo el diagrama de bloques de la Figura 60, se tienen 2 caminos ópticos geoméricamente idénticos los cuales se utilizan alternadamente para realizar la calibración registrando gráficos como los presentados en la Figura 61 y la Figura 62, los cuales son el caso particular de los perfiles de intensidad obtenidos con el prototipo de espectrofotómetro de dos mediciones con disco compacto como elemento dispersor.

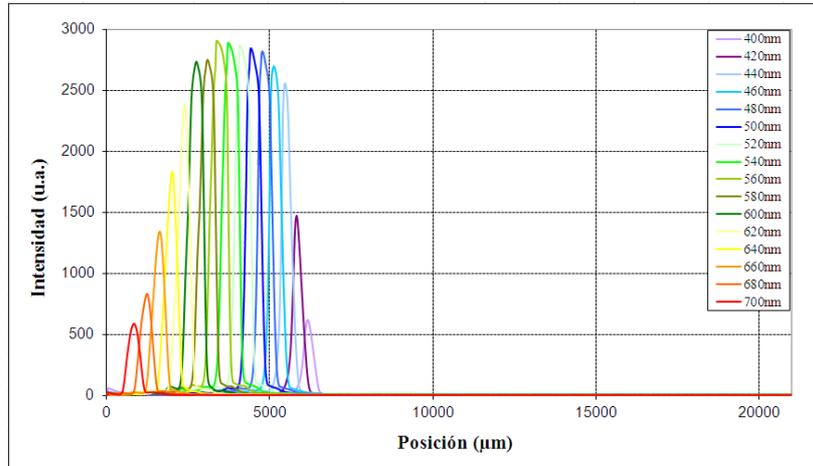


Figura 61. Perfiles de intensidad del camino óptico uno para el prototipo de espectrofotómetro doble con rejilla de difracción por reflexión de 600 líneas/mm (CD).

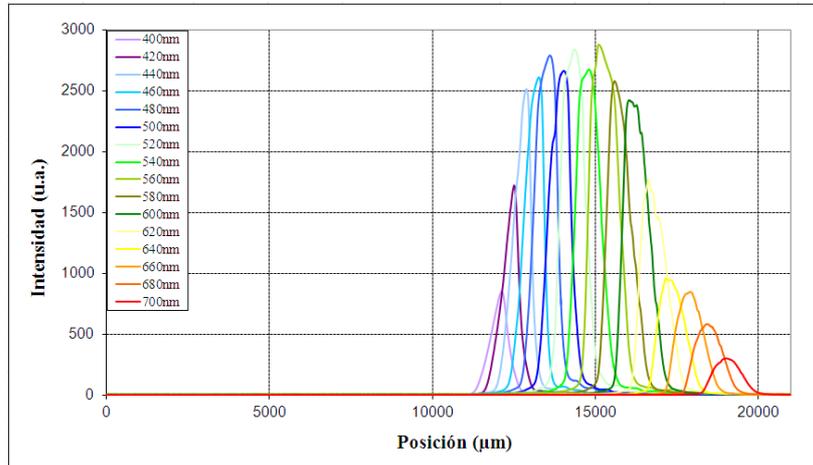


Figura 62. Perfiles de intensidad del camino óptico dos para el prototipo de espectrofotómetro doble con rejilla de difracción por reflexión de 600 líneas/mm (CD).

Para el caso del camino óptico 1 (Figura 61) los perfiles de intensidad obtenidos son más regulares que los del camino óptico 2 (Figura 62), es decir, perfiles no muy ensanchados y de forma gaussiana, respuesta que se esperaba obtener, ya que la alineación lograda para camino uno era mejor que la del camino dos provocando que los perfiles de intensidad registrados en este último fuesen irregular para algunas longitudes de onda, además que la sobreposición que se tiene entre los perfiles de intensidad es mayor.

Esta sobreposición de longitudes de onda (Figura 63) representa un gran problema en la determinación de los espectros de reflectancia (transmitancia), ya que realmente para una posición determinada en la cámara CCD habrá aportación de intensidad de luz de otras longitud de onda, es decir, para el perfil de intensidad obtenido para $\lambda = 500\text{nm}$, habrá una aportación en intensidad de $\lambda = 480\text{nm}$ y $\lambda = 520\text{nm}$.

Una forma de manejar este inconveniente podría ser cambiando la fuente de iluminación blanca por pulsos de luz de diferentes longitudes de onda (LED) [33] , de esta manera se

obtendrían mediciones más exactas, pero sería un proceso lento ya que se tendría que iluminar pulso por pulso de cada λ en lugar de tener un espectro continuo de luz.

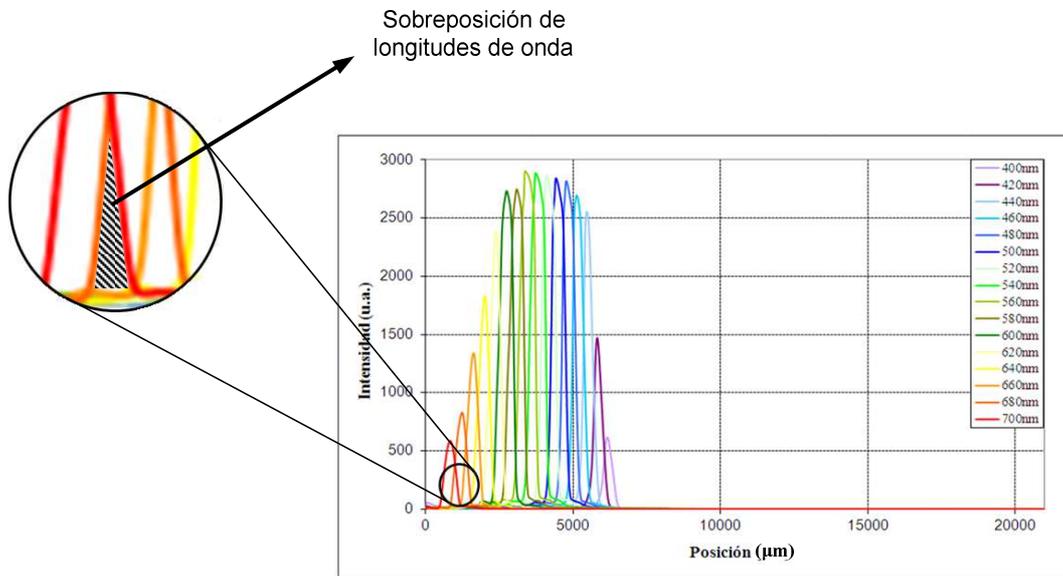


Figura 63. Sobreposición de longitudes de onda entre perfiles de intensidad.

Se empleó el programa diseñado en *LabView* para la calibración, el cual registra los valores máximos de cada longitud de onda y realiza un ajuste polinomial pudiendo variar el orden del polinomio de 1 a 3.

Aún con las dificultades que se presentaron para la alineación, las cuales repercutieron en las diferencias entre los caminos ópticos, se realizaron mediciones de reflectancia difusa para verificar si este problema ocasionaría grandes cambios en ellas, lográndose obtener buenos resultados en las mediciones.

4.3 Prototipos.

Era importante diseñar el mismo sistema pero con elementos dispersores diferentes, para realizar comparaciones entre ellos. En el primer prototipo se empleó un disco compacto virgen, mientras que en el segundo una rejilla de difracción holográfica.

4.3.1 Espectrofotómetro de doble medición con disco compacto (CD).

El esquema general de este prototipo se muestra en la Figura 59, en la cual se tienen dos caminos ópticos. Como se dijo en el punto 4.3, se empleó el monocromador (lámpara de xenón) para realizar la calibración del sistema, pero para las mediciones la iluminación empleada fue de una lámpara de tungsteno-halógeno la cual está montada o acoplada en la esfera integradora *ISP-REF* de *Ocean Optics*. El diagrama de bloques que se siguió en este diseño se presenta en la Figura 64.

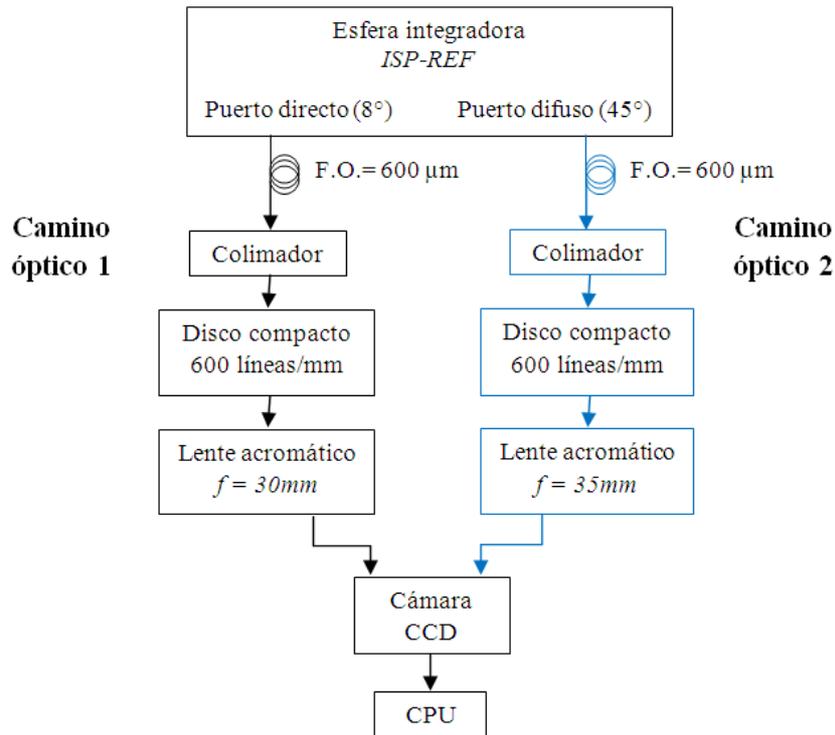


Figura 64. Diagrama de bloques empleado para el espectrofotómetro de dos mediciones simultáneas con disco compacto (600 líneas/mm).

Para el camino óptico 1 se conectó la salida del puerto directo de la esfera integradora a uno de los colimadores SMA por medio de una fibra óptica de núcleo de $600\mu\text{m}$, se incidió la luz en el primer disco compacto obteniendo luz dispersa cromáticamente a la reflexión. La luz reflejada se hizo pasar por uno de los lentes plano-convexo acromático y finalmente el haz se alineó en la mitad de la cámara CCD en arreglo lineal. Para el camino óptico 2, el puerto difuso se conectó al 2º colimador por medio de otra fibra óptica con núcleo de $600\mu\text{m}$, se incidió la luz en el segundo CD y la luz reflejada atravesó el lente acromático, finalmente el haz se alineó en la otra mitad de la cámara.

Ya que no se contaba con 2 lentes plano-convexos acromáticos iguales, se emplearon de diferentes distancias focales ($f = 30\text{mm}$ - $f = 35\text{mm}$), esto representa de forma inicial un inconveniente, ya que para el caso del segundo camino óptico la luz no se enfoca igual que en el primero, y de principio ya se tiene una diferencia geométrica en el sistema, además de los inconvenientes de las monturas comerciales, puesto que al ser un prototipo experimental, cada uno de los elementos empleados era ensamblado en monturas comerciales lo cual provocaba diferencias en los dos caminos.

En la Figura 65 se presenta el armado de este prototipo, donde se muestra la iluminación utilizada, como es que se logra la dispersión cromática y la geometría del prototipo sistema.

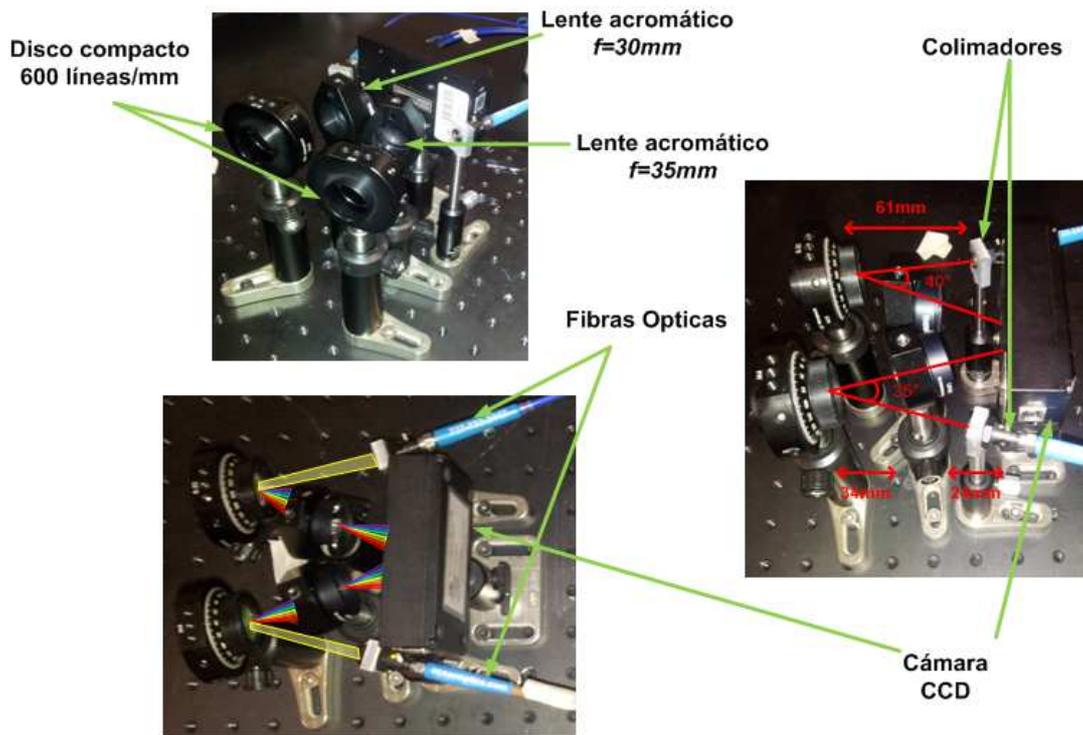


Figura 65. Diagrama del ensamble del espectrofotómetro de dos mediciones simultáneas con disco compacto (600 líneas/mm) como elemento dispersor.

Se realizaron algunos cálculos para determinar cómo sería la geometría propia del sistema, al igual de como se descompondrían las longitudes de onda iniciales y finales (380nm y 780nm) los cuales se presentan a continuación.

4.3.1.1 Cálculos geométricos para el sistema (CD).

Utilizando como elemento dispersor un disco compacto y sabiendo que el arreglo a realizar será por medio de reflexión, se realizaron los cálculos a partir de la ecuación general de red[6], mostrada a continuación:

$$a[\text{sen}(\theta_{ap}) \pm \text{sen}(\theta_i)] = m\lambda \quad (13)$$

donde:

X_{780} = Camino óptico recorrido por $\lambda = 780$

X_{380} = Camino óptico recorrido por $\lambda = 380$

l = Distancia entre $m = 0$ y $m = 1$

θ_1 = Ángulo de apertura de $\lambda = 380$

θ_2 = Ángulo de apertura de $\lambda = 780$

X = Distancia entre la cámara CCD y la fuente de luz

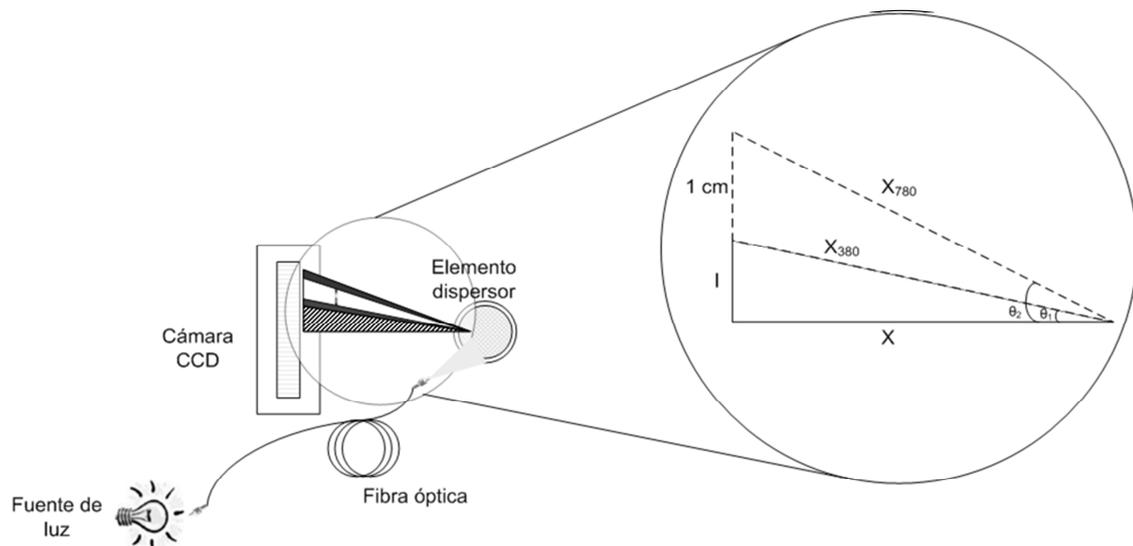


Figura 66. Diagrama de la geometría de diseño.

Tomando en cuenta el esquema de la Figura 66, se diseñó la geometría del prototipo con la única condición de que el ancho del haz luminoso que se enfocará en la cámara CCD con la luz dispersada cromáticamente sea de 1 cm. Esta condición se planteó ya que el tamaño de la zona de lectura del arreglo lineal es de 2.5cm, y como son 2 lecturas se tendrían 0.5cm de separación entre las dos.

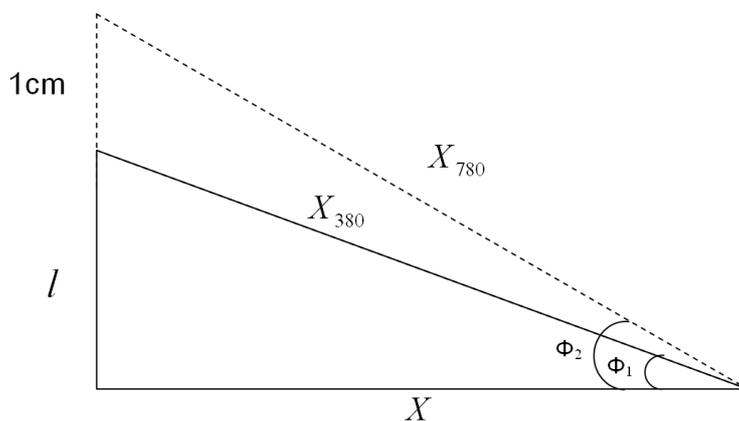


Figura 67. Diagrama para los cálculos del prototipo experimental.

donde:

X_{780} = Camino óptico recorrido por $\lambda = 780$

X_{380} = Camino óptico recorrido por $\lambda = 380$

l = Distancia entre $m = 0$ y $m = 1$

θ_1 = Ángulo de apertura de $\lambda = 380$

θ_2 = Ángulo de apertura de $\lambda = 780$

X = Distancia entre la cámara CCD y la fuente de luz

El ángulo de incidencia límite con el que se pudiera llegar a trabajar se determinó a partir de la ecuación (14) y a partir de ella se estableció el ángulo de incidencia empleado en el diseño del sistema experimental con CD.

$$\theta_{ilim} = \cos^{-1}\left(\frac{\lambda_{max}}{a}\right) \quad (14)$$

donde:

θ_{ilim} = Ángulo de incidencia límite
 λ_{max} = longitud de onda máxima de trabajo (780nm)
 a = Periodicidad

Se determinó emplear la mitad del ángulo de incidencia límite, esta disposición se tomó arbitrariamente, pero se comprobó de forma experimental que es viable realizar dicha elección. Con respecto a lo obtenido con la ecuación (14), el ángulo de incidencia para el diseño del sistema experimental es de 30°.

$$\theta_i = 30^\circ \quad (15)$$

A partir de la ecuación (13) se calcularon los ángulos de dispersión para θ_{ap1} y θ_{ap2} , es decir, los ángulos de apertura de las longitudes de onda de 380nm y 780nm obteniéndose los siguientes datos:

$$\theta_{ap1} = 14.2^\circ \quad (16)$$

$$\theta_{ap2} = 29.7^\circ \quad (17)$$

Para calcularlos los caminos ópticos (X_{380} , X_{780}) para $\lambda=380\text{nm}$ y $\lambda=780\text{nm}$ se tiene el siguiente sistema de dos ecuaciones:

$$\tan \theta_{ap1} = \frac{1}{X} \tan \theta_{ap2} = \frac{l+1}{X} \quad (18), (19)$$

donde se obtiene:

$$l = \frac{\frac{\tan \theta_{ap1}}{\tan \theta_{ap2}}}{1 - \frac{\tan \theta_{ap1}}{\tan \theta_{ap2}}} \quad (20)$$

$$l = 0.8\text{cm} \quad (21)$$

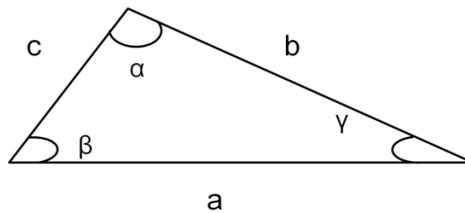
$$X = 3.2\text{cm} \quad (22)$$

por teorema de Pitágoras se tiene que:

$$X_{380} = \frac{1}{\text{sen}\theta_{ap1}} \quad (23)$$

y por último por regla de los senos obtenemos:

$$\frac{a}{\text{sen}\alpha} = \frac{b}{\text{sen}\beta} = \frac{c}{\text{sen}\gamma} \quad (24)$$



$$b = \frac{c \text{ sen } \beta}{\text{sen } \gamma} \quad (25)$$

De esta manera se obtuvo que el camino óptico recorrido para $\lambda=380\text{nm}$ (X_{380}) sería de 3.3 cm y para $\lambda=780\text{nm}$ (X_{780}) de 3.6cm. El diagrama final para los cálculos del prototipo experimental se presenta en la Figura 68.

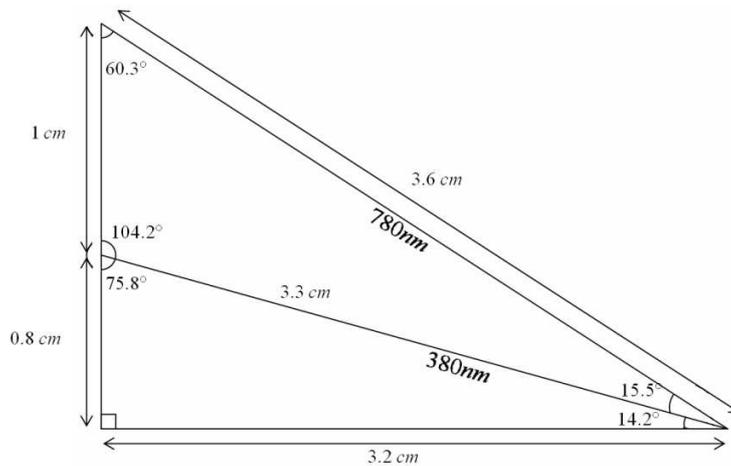


Figura 68. Diagrama de datos obtenidos a partir de los cálculos planteados para el prototipo de espectrofotómetro de 2 mediciones con un CD como elemento dispersor.

Fue complicado seguir el diseño geométrico tal y como se planteó en los cálculos, ya que los ángulos de incidencia eran complicados de medir y las monturas empleadas en el prototipo no nos permitían colocar cada elemento en su respectivo lugar, es por ello que los dos caminos geométricos son tan solo similares, más no iguales.

La resolución experimental en longitud de onda obtenida con el prototipo es de aproximadamente 30nm (FWHM - *Full Width at Half Maximum*) la cual depende del diámetro de la fibra óptica empleada y del colimador utilizado, que a su vez dependerá de la divergencia angular del haz incidente.

Para disminuir la divergencia del haz se empleó un colimador 74-VIS de la marca *Ocean Optics* el cual trabaja en el rango espectral de 350nm - 2000nm con una distancia focal (f) de 10mm. La divergencia de un haz enfocado utilizando un colimador está definida por la siguiente ecuación:

$$\tan(\alpha) = \frac{\phi}{f} \quad (26)$$

donde:

α = Divergencia angular

ϕ = Diámetro de la F.O.

f = Distancia focal

La distancia focal del lente es de 10mm. El diámetro de F.O. utilizada con este sistema experimental es de 1000 μ m, lo cual corresponde a $\Delta\theta = 5.7^\circ$, el diámetro de F.O. más pequeño con el que se pudo trabajar fue de 400nm con lo que se obtiene $\Delta\theta = 2.29^\circ$, la divergencia disminuye pero como resultado la intensidad óptica se reduce considerablemente, es decir, para las muestras de color con poca reflexión de luz, la señal óptica no es suficiente para ser registrada por la cámara CCD.

La resolución del espectrofotómetro comercial USB4000 es de ~ 3 nm (FWHM), para las aplicaciones planteadas en este trabajo de tesis no es necesaria una resolución tan alta pero si es necesario mejorar en ello de tal manera a tener un valor de 5nm, lo cual podría obtenerse al cambiar la fibra óptica, mejorando la divergencia angular del haz y usando una fuente de luz más intensa.

4.3.1.2 Mediciones y resultados.

Un vez realizados los cálculos para la geometría del sistema experimental propuesto, el armado del mismo y la calibración, se empezaron a realizar mediciones de reflectancia difusa a partir de los colores muestra de la Tabla 3. Se siguió el diagrama de bloques de la Figura 64 usando la esfera integradora *ISP-REF* de *Ocean Optics*.

El procedimiento de medición es el siguiente, se coloca la esfera integradora sobre las muestras de color, se enciende la luz blanca y por medio del *software Spectra* de la cámara CCD se obtienen imágenes espectrales y los perfiles de intensidad, los datos recogidos se introducen en el programa diseñado en *LabView* obteniéndose los espectros de reflectancia.

El programa de *LabView* está diseñado para convertir los perfiles de intensidad en espectros de reflectancia (transmitancia) difusa, la manera en que se logró esto es por medio de la siguiente ecuación [32]:

$$Re = Str \left(\frac{Lec_8 - R_F}{Str_8 - R_F} \right) \left(\frac{Lec_{45} - R_F}{Str_{45} - R_F} \right) \quad (27)$$

donde:

Re = Reflectancia

Str = Reflectancia del estandar de referencia (.99)

Lec₈ = Lectura de la muestra a 8°

Lec₄₅ = Lectura de la muestra a 45°

Str₈ = Lectura del estandar de reflectancia a 8° (Referencia a 8°)

Str₄₅ = Lectura del estandar de reflectancia a 45° (Referencia a 45°)

R_F = Ruido de fondo

El ruido de fondo se obtuvo a partir de la imagen espectral obtenida con la esfera integradora apagada y colocada sobre un material oscuro, de tal manera que solo se registrara el ruido propio del sistema. Se repitió el mismo procedimiento empleando como elemento de medición el espectrofotómetro comercial USB4000 de *Ocean Optics* para realizar la comparación y verificar el funcionamiento del sistema experimental.

Se obtuvieron graficas como la mostrada en la Figura 69, en la cual se puede llegar a realizar el análisis correspondiente de los resultados obtenidos:

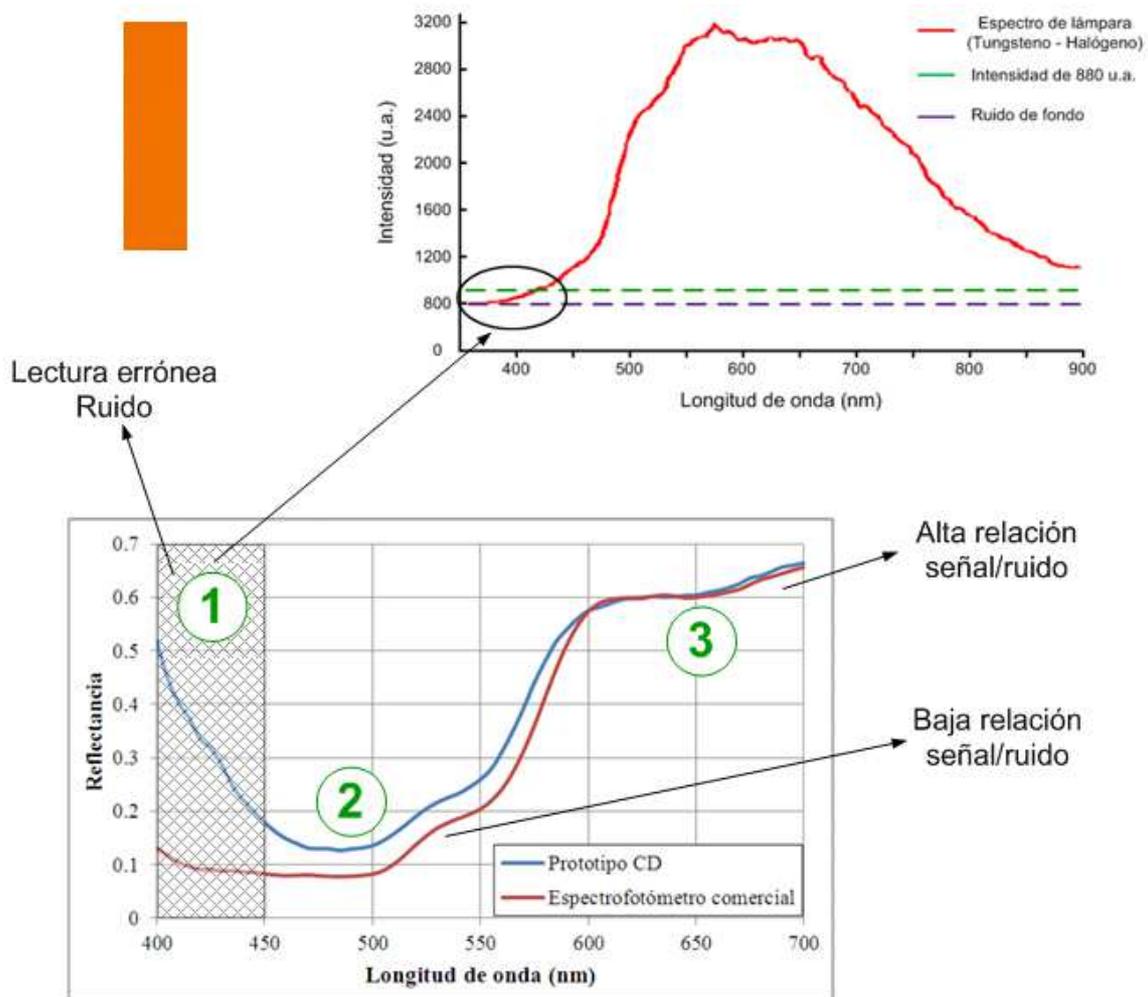


Figura 69. Análisis para los espectros de reflectancia obtenidos con el espectrofotómetro USB4000 y el prototipo para 2 mediciones con CD muestreando el color naranja del *ColorChecker*.

1. Conociendo el espectro de la lámpara utilizada para las mediciones (tungsteno-halógeno), se sabe que la radiación en la zona del espectro visible alrededor de los violetas y azules (380nm-450nm) es de intensidad baja y aunado a ello que el ruido de fondo de nuestro sistema es muy alto, se descartaron los resultados obtenidos en el rango de 400nm a 450nm, ya que lo que se lograba obtener de medición era debido al propio ruido del prototipo experimental.
2. La relación señal a ruido que se tiene en esta zona es muy baja y es por ello que los resultados obtenidos con el prototipo varían del sistema comercial.
3. Cuando, la lectura tiene una gran intensidad de luz o una muestras que refleje mucha luz, como es el caso del amarillo o el blanco, las mediciones serán mucho

más precisas ya que la relación señal a ruido será alta obteniéndose resultados más parecidos al sistema comercial.

Por ejemplo, para la medición mostrada en la Figura 69 (color naranja del *ColorChecker*), la cantidad o intensidad de luz reflejada entre 450nm y 550nm es muy poca, pero en comparación la mayor intensidad de reflexión, y por ende la medición más exacta, es en longitudes de onda entre 600nm y 700nm.

El mismo análisis se realizó para cada uno de los espectros de reflectancia difusa obtenidos eliminándose las mediciones obtenidas entre longitudes de onda de 400nm a 450nm, ya que como se explico en el punto No. 1 los resultados eran debidos al ruido del prototipo.

Los espectros de reflectancia difusa obtenidos con las demás muestras son presentados en las siguientes figuras:

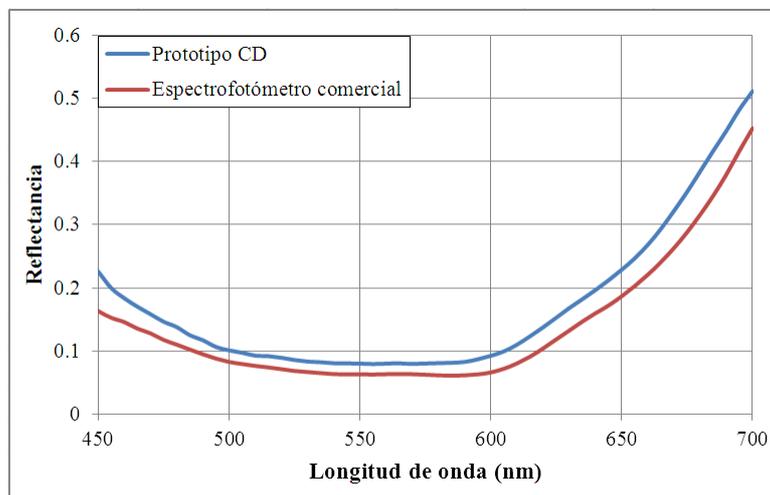


Figura 70. Espectros de reflectancia obtenidos con el espectrofotómetro USB4000 y el prototipo para dos mediciones con CD muestreando el color morado del *ColorChecker*.

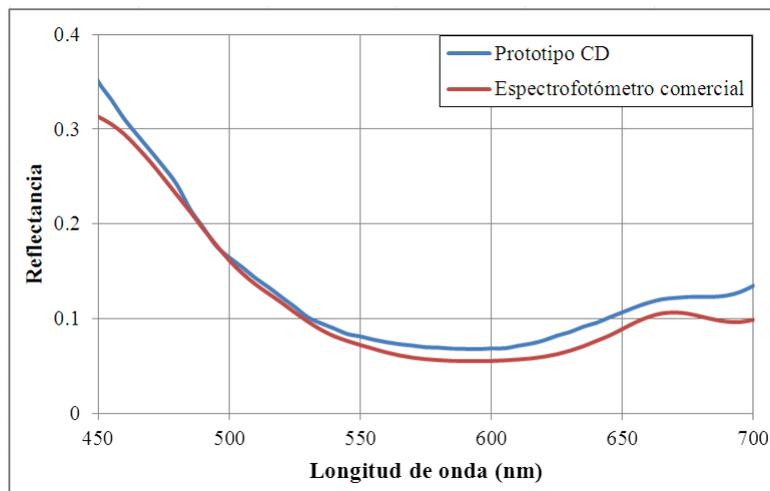


Figura 71. Espectros de reflectancia obtenidos con el espectrofotómetro USB4000 y el prototipo para dos mediciones con CD muestreando el color azul del *ColorChecker*.

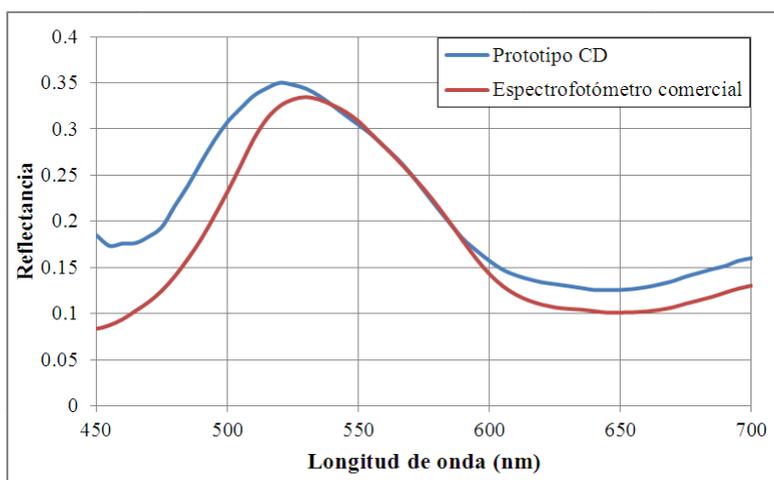


Figura 72. Espectros de reflectancia obtenidos con el espectrofotómetro USB4000 y el prototipo para dos mediciones con CD muestreando el color verde del *ColorChecker*.

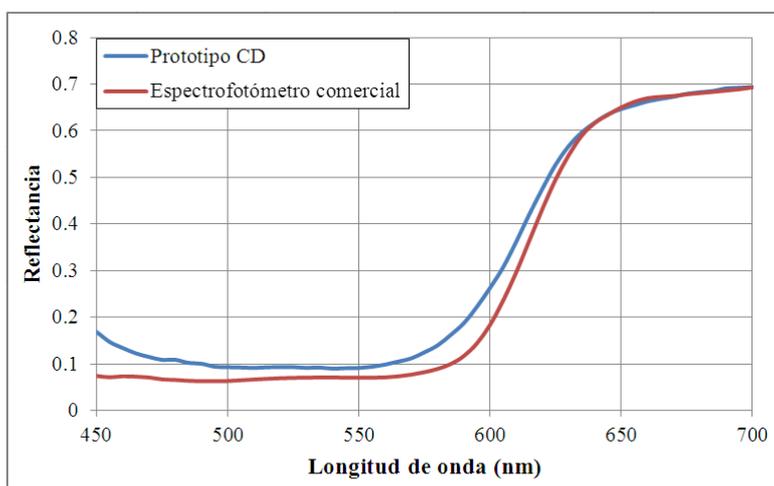


Figura 73. Espectros de reflectancia obtenidos con el espectrofotómetro USB4000 y el prototipo para dos mediciones con CD muestreando el color rojo del *ColorChecker*.

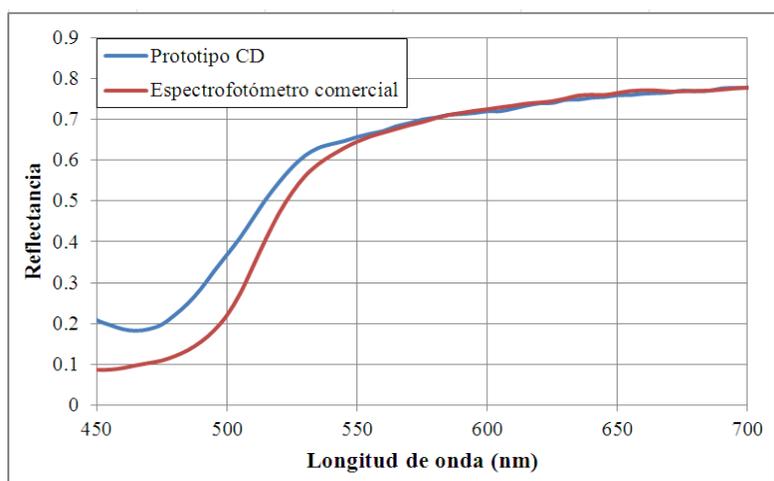


Figura 74. Espectros de reflectancia obtenidos con el espectrofotómetro USB4000 y el prototipo para dos mediciones con CD muestreando el color amarillo del *ColorChecker*.



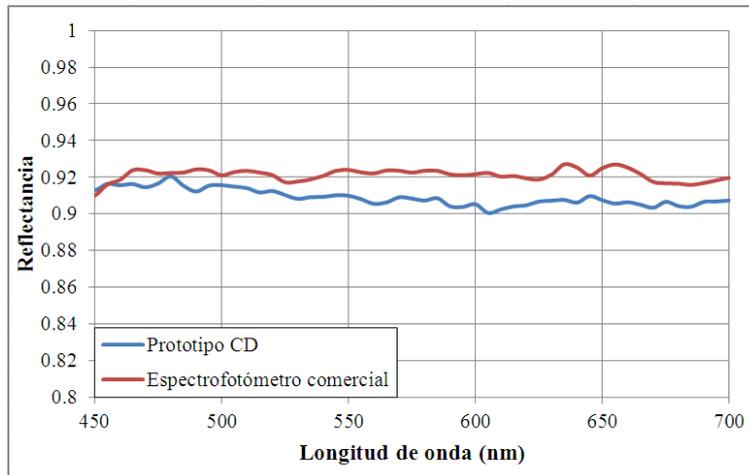


Figura 75. Espectros de reflectancia obtenidos con el espectrofotómetro USB4000 y el prototipo para dos mediciones con CD muestreando el color blanco del *ColorChecker*.

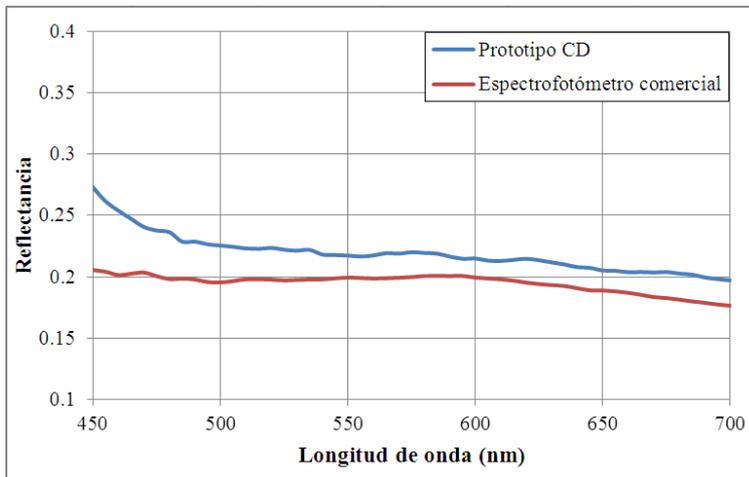


Figura 76. Espectros de reflectancia obtenidos con el espectrofotómetro USB4000 y el prototipo para dos mediciones con CD muestreando el color gris del *ColorChecker*.

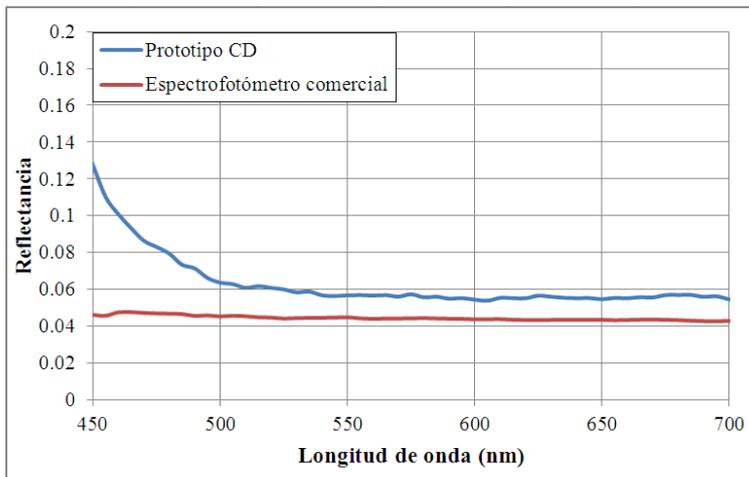


Figura 77. Espectros de reflectancia obtenidos con el espectrofotómetro USB4000 y el prototipo para dos mediciones con CD muestreando el color negro del *ColorChecker*.

Al observar cada uno de los resultados y mediciones obtenidas se demostró que el principio de funcionamiento del sistema experimental propuesto es funcional, pero existen variaciones en las mediciones debidas a muchos factores, como la alineación de cada uno de los elementos ópticos, aberraciones introducidas por la dispersión cromática de la luz y los lentes acromáticos, la relación señal/ruido y la adquisición de los perfiles de intensidad.

4.3.2 Espectrofotómetro de doble medición con rejilla de difracción holográfica (RDH).

Se experimentó con otro diseño de espectrofotómetro de medición doble empleando como elemento dispersor una rejilla de difracción holográfica de 1000 líneas/mm. El esquema general se presenta en la Figura 78, en el cual se tienen dos caminos ópticos. A diferencia del prototipo de espectrofotómetro planteado en el punto 4.3.1, en este esquema se emplea tan solo un elemento dispersor (rejilla de difracción holográfica) no dos como es en ese caso, además de la eliminación de los lentes acromáticos como medio de enfoque.

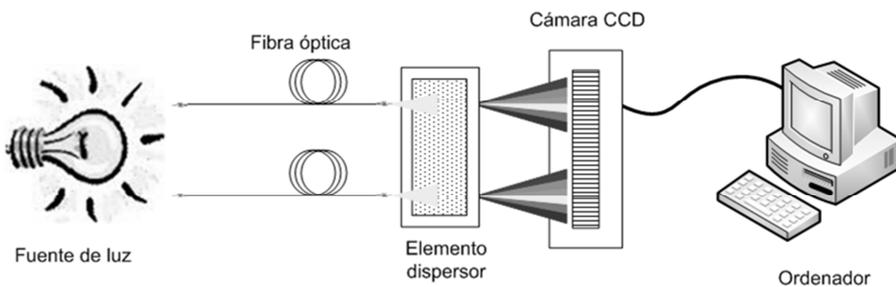


Figura 78. Esquema para el espectrofotómetro de dos mediciones simultáneas con RDH de 1000 líneas/mm.

Con el diagrama de bloque mostrado en la Figura 79 se puede dar una idea de cómo se ensambló el prototipo, al igual de cuáles son los elementos que lo conforman.

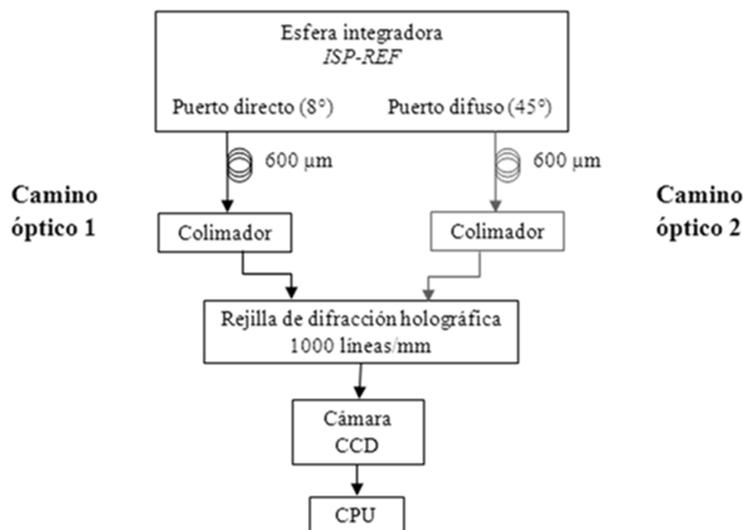


Figura 79. Diagrama de bloques empleado para el espectrofotómetro de dos mediciones simultáneas con RDH (1000 líneas/mm).

Se usó la esfera integradora *ISP-REF* de *Ocean Optics* con la cual se obtienen las mediciones directa (8°) y difusa (45°) al mismo tiempo, se conectó en cada uno de sus puertos una fibras ópticas de $600\mu\text{m}$ las cuales trasportan la luz hasta la RDH, lográndose con ello dos haces de luz dispersada cromáticamente, uno de ellos se alineó a la derecha y el otro a la izquierda de la zona de lectura de la cámara CCD.

Una de las principal desventaja para este prototipo experimental es la alineación, ya que hay que hacer que los dos haces entren en la misma RDH y que los órdenes de difracción útiles ($m = 1$ o $m = -1$) incidan en diferentes zonas del arreglo lineal, otra desventaja es la aparición del orden 0, este se logró manejar mediante una barrera física elaborada con un material de cara negra tal y como se muestra en la Figura 80.

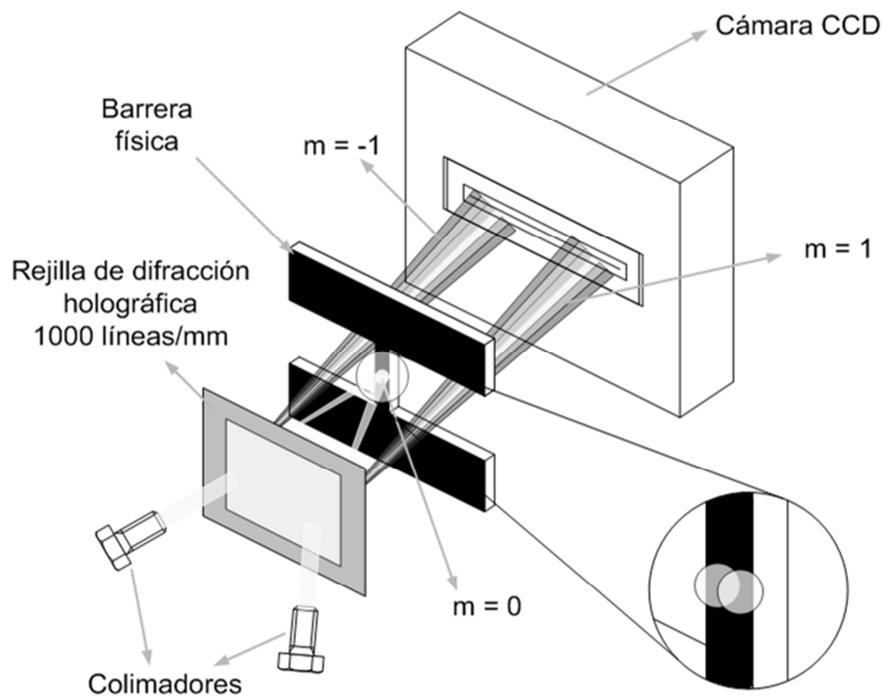


Figura 80. Eliminación del orden 0 mediante una barrera física.

El orden 0 no se pudo eliminar por completo por la complejidad en la alineación introduciéndose luz no deseable en los sensores de la cámara CCD.

En la Figura 81 se presenta el armado completo de este sistema experimental, en el cual se puede llegar a ver cada uno de los componentes y como es su funcionamiento, de igual manera se observará cual es la geometría real del prototipo.

Se realizaron los cálculos geométricos para determinar la alineación de cada uno de los elementos que constituyen este diseño de espectrofotómetro doble, pero en la realidad fue difícil lograr que concordara lo calculado con el prototipo debido a los problemas antes mencionados de espacio, pero aun así se logró obtener un sistema funcional con el cual se llegaron a realizar mediciones de espectros de reflectancia difusa.

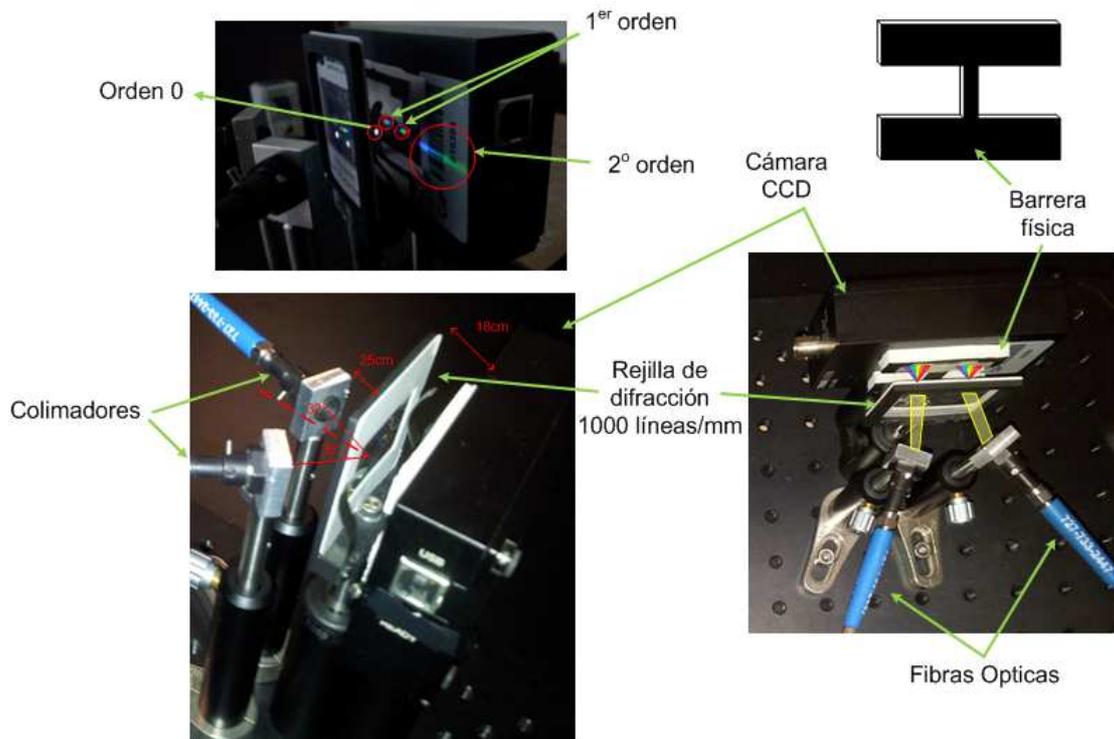


Figura 81. Diagrama de ensamble del espectrofotómetro de dos mediciones simultáneas con RDH (1000 líneas/mm) como elemento dispersor.

Los cálculos realizados para determinar cuál sería la geometría el sistema se presentan a continuación.

4.3.2.1 Cálculos geométricos para el sistema (RDH).

Para este caso por tabla de especificaciones se estableció que la separación entre líneas (periodicidad - a) de la RDH empleada en este diseño experimental es de $1 \mu\text{m}$.

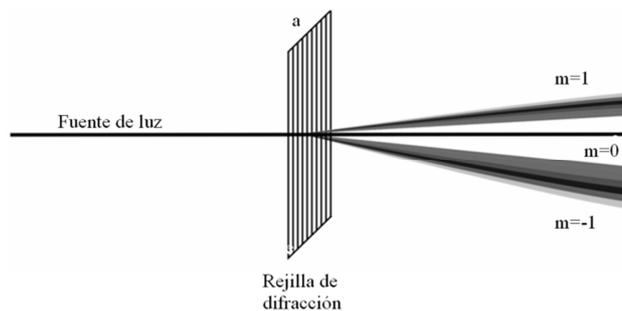


Figura 82. Dispersión cromática de la luz por medio de una rejilla difracción por transmisión.

Para los cálculos se empleó la misma condición implantada en el diagrama de referencia de la Figura 66, en la cual la zona útil de medición será de 1cm para cada haz de luz

dispersada cromáticamente. Para calcular el ángulo de incidencia límite se empleó la ecuación (14), de la cual se obtiene lo siguiente:

$$\theta_{ilim} = 38.74 \quad (28)$$

$$\frac{\theta_{ilim}}{2} = 19.37^\circ \approx 20^\circ \quad (29)$$

El ángulo de incidencia de trabajo para este sistema experimental de espectrofotómetro de dos mediciones simultáneas es de 20° . Empleando la ecuación general de red (13) se determinaron los ángulos de dispersión θ_{ap1} y θ_{ap2} , obteniéndose los siguientes valores:

$$\theta_{ap1} = 22.7^\circ \quad (30)$$

$$\theta_{ap2} = 51.6^\circ \quad (31)$$

Ahora bien, para los caminos ópticos (X_{380} , X_{780}) de $\lambda=380$ y $\lambda=780$ se siguió el mismo procedimiento planteado anteriormente empleando la ecuación (20), de la cual se logran obtener los siguientes resultados:

$$l = 0.5 \text{ cm} \quad (32)$$

$$X = 1.2 \text{ cm} \quad (33)$$

Por teorema de Pitágoras y empleando la ecuación (23), se obtienes la distancia del camino óptico recorrido para $\lambda=380\text{nm}$:

$$X_{380} = 1.3 \text{ cm} \quad (34)$$

Por último, para obtener el camino óptico de $\lambda= 780\text{nm}$, se emplea la regla de los senos mediante la ecuación (25) obteniéndose el siguiente valor:

$$X_{780} = 1.9 \text{ cm} \quad (35)$$

Lográndose de esta manera el diagrama final para la geometría del prototipo:

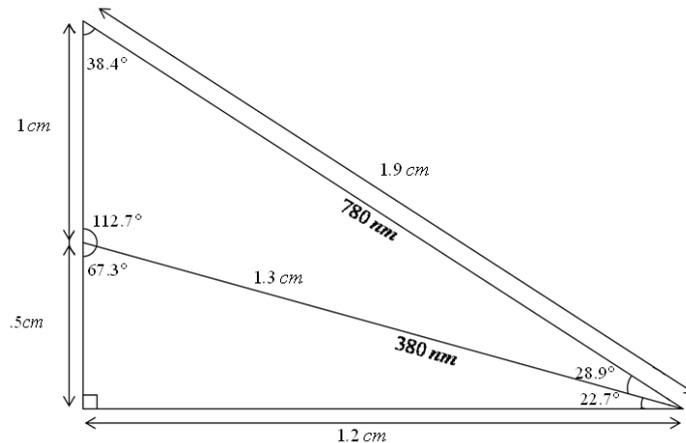


Figura 83. Diagrama de datos obtenidos a partir de los cálculos planteados para el prototipo de espectrofotómetro de dos mediciones con un RDH como elemento dispersor.

4.3.2.2 Mediciones y resultados.

Para poner a prueba el sistema experimental con RDH, se realizaron mediciones de reflectancia difusa con las mismas muestras presentadas en la Tabla 3. El procedimiento de medición es el mismo que en el prototipo anterior (disco compacto), colocando la esfera integradora *ISP-REF* de *Ocean Optics* sobre cada una de las muestras se obtuvieron los perfiles de intensidad empleando el *software Spectra* de la cámara CCD, dichos valores se introdujeron en el programa diseñado de *LabView* para la obtención de los espectros de reflectancia.

Se compararon los resultados de este prototipo experimental con el sistema comercial (espectrofotómetro USB4000) obteniéndose resultados con muchas variaciones para cada una de las mediciones, tal y como se presenta en la Figura 84 y la Figura 85.

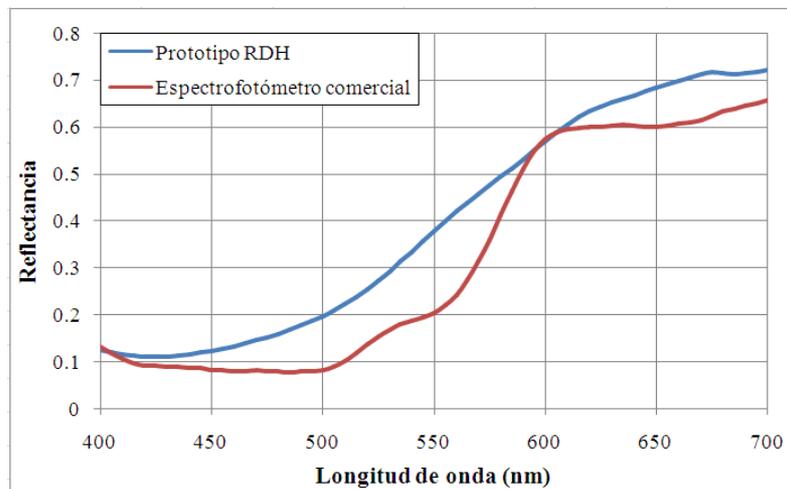


Figura 84. Espectros de reflectancia obtenidos con el espectrofotómetro USB4000 y el prototipo para dos mediciones con RDH muestreando el color naranja del *ColorChecker*.

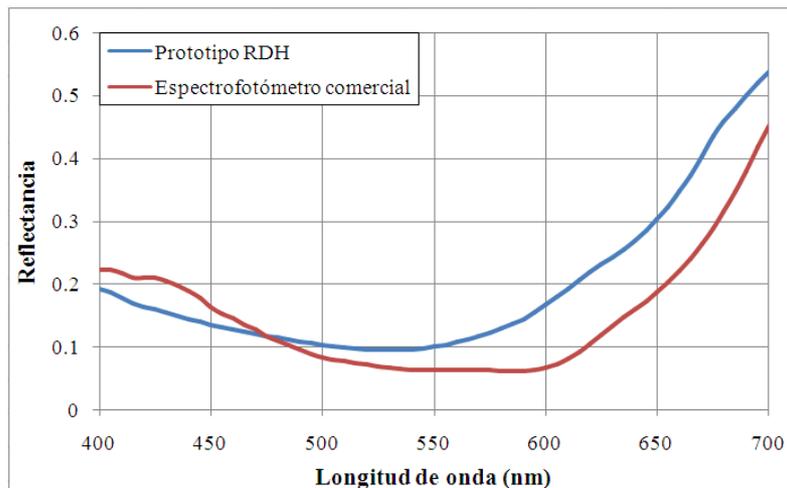


Figura 85. Espectros de reflectancia obtenidos con el espectrofotómetro USB4000 y el prototipo para dos mediciones con RDH muestreando el color morado del *ColorChecker*.

Hay varias razones por las cuales no se lograron obtener buenos resultados con la RDH, uno de ellos es técnico, ya que al ser un sistema experimental no se contaban con monturas especializadas para este prototipo lográndose con ello problemas en la alineación. Otro de los inconvenientes con este sistema es que no se logró eliminar del todo el orden 0 obtenido en la transmisión de luz a través de la RDH saturando los perfiles de intensidad obtenidos, tal y como se mostró en la Figura 80. Aunado a estas dificultades se tiene el problema de la relación señal/ruido.

Con este sistema de medición doble no se pudieron obtener buenos resultados pero el principio de medición si fue demostrado en el punto 3.4.2, en el cual se tiene el espectrofotómetro con rejilla de difracción holográfica para una medición, habría que realizarse varias modificaciones en este diseño de espectrofotómetro doble para que llegara a ser funcional, tal y como se obtuvo con el prototipo experimental para dos mediciones simultaneas con disco compacto.

CAPITULO 5

APLICACIONES.

5.1 Medición de color.

Se define color como una percepción visual que es generada en el cerebro al interpretar las señales nerviosas que son enviadas a los fotorreceptores de la retina del ojo y que a su vez interpretan y distinguen las distintas longitudes de onda que captan de la parte visible del espectro electromagnético (380nm-780nm).

El principal problema que se presentaba al hablar de color es que la percepción de él es subjetiva, como solución se crearon sistemas de medición para poder cuantificarlo y expresarlo numéricamente, cuyo principio está basado en la cantidad de luz reflejada (transmitida) por el objeto. La organización internacional de luz y color CIE (*Commission Internationale de L'Eclairage*) desarrolló dos importantes sistemas para la evaluación de color en términos de números basados en la medición de reflectancia espectral de la muestra. El primer sistema fue creado en 1931 y se refiere a los valores triestímulo (X Y Z), el segundo sistema creado en 1976 referido a los espacios de color ($L^* a^* b^*$), siendo estos sistemas los más utilizados en la actualidad por los instrumentos de medición de color.

5.1.1 Caracterización de recubrimientos.

Con los prototipos experimentales para dos mediciones planteados en esta tesis es posible la realización de mediciones de color en medios inhomogéneos, ya que con los espectros de reflexión difusa es posible obtener las coordenadas de color de la muestra. En este caso se determinaron coordenadas CIELab, pero es posible la obtención de coordenadas de otros sistemas mediante formulas de conversión.

El proceso de medición es el siguiente, se colocando la muestra en el puerto de lectura de la esfera integradora, se obtienen los perfiles de intensidad para después calcular los espectros de reflexión difusa, por último se empleando un *software* diseñado en *LabView* el cual, mediante el uso de ciertas fórmulas, nos da las coordenadas de color CIELab de la muestra.



Figura 86. Determinación de coordenadas de color CIELab.

La coordenada L^* recibe el nombre de **luminosidad** y puede tomar valores entre 0 y 100, las **coordenadas colorimétricas** a^* y b^* forman un plano perpendicular a la luminosidad. La coordenada a^* define la desviación del punto acromático correspondiente a la luminosidad, hacia el rojo si $a^* > 0$, hacia el verde si $a^* < 0$. Análogamente, la coordenada b^* define la desviación hacia el amarillo si $b^* > 0$, hacia el azul si $b^* < 0$ [1], como se muestra en la Figura 87.

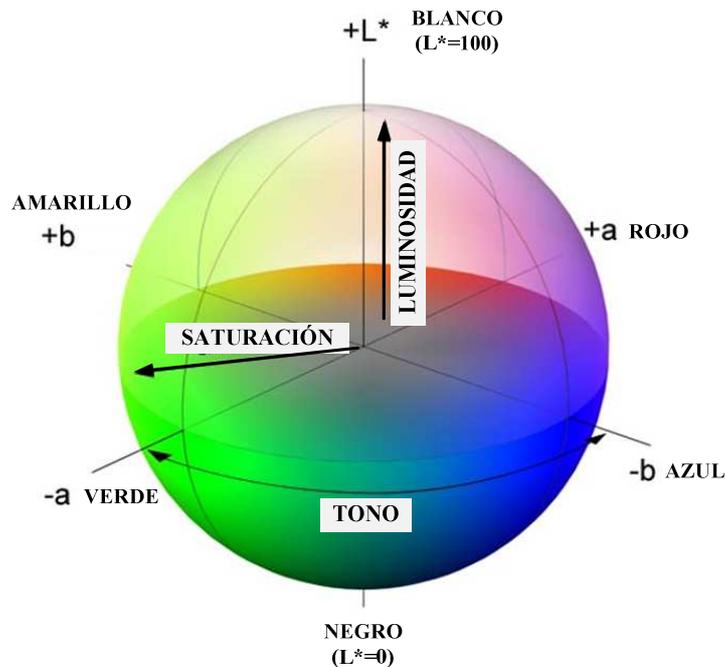


Figura 87. Espacios de color CIE Lab.

Los instrumentos de medición de color reciben el color de la misma manera que lo reciben nuestros ojos, mediante la captación y filtrando las longitudes de onda de la luz reflejada por un objeto [34]. Para la determinación de las coordenadas de color L^* a^* b^* (CIE Lab 1976), primero es necesario obtener las curvas de reflectancia de la muestra ($R(\lambda)$) para después aplicar las matemáticas para colocar el color dentro del espacio de color correspondiente.

Para ello tomamos la curva de reflectancia y multiplicamos los valores por los datos de la distribución espectral de un iluminante estándar CIE ($S(\lambda)$). El iluminante es una representación gráfica de la fuente de luz bajo la cual se ven las muestras. Cada fuente de luz tiene una distribución de energía que afecta el modo en que vemos el color. Como ejemplos de los diferentes iluminantes tenemos A (incandescente), D65 (luz de día - Figura 88) o F2 (fluorescente). El iluminante empleado para el cálculo de las coordenadas de color en esta tesis es el D65 [24]. Multiplicamos el resultado de este cálculo por las funciones colorimétricas del observador estándar CIE. La CIE comisionó el trabajo para derivar el concepto de observador estándar en 1931 y en 1964, el cual se basa en la respuesta humana promedio a las longitudes de onda de la luz (Figura 89).

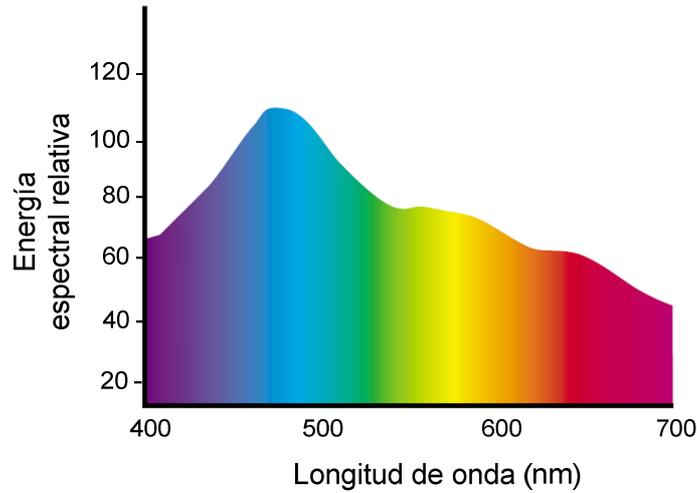


Figura 88. Iluminante estándar D65/10° - Luz de día[34].

En resumen, el observador estándar representa cómo la persona promedio ve el color a través del espectro visible ($\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$). Una vez que se calcularon estos valores se convierten los datos en los valores triestímulo XYZ. Estos valores ahora pueden identificar un color numéricamente.

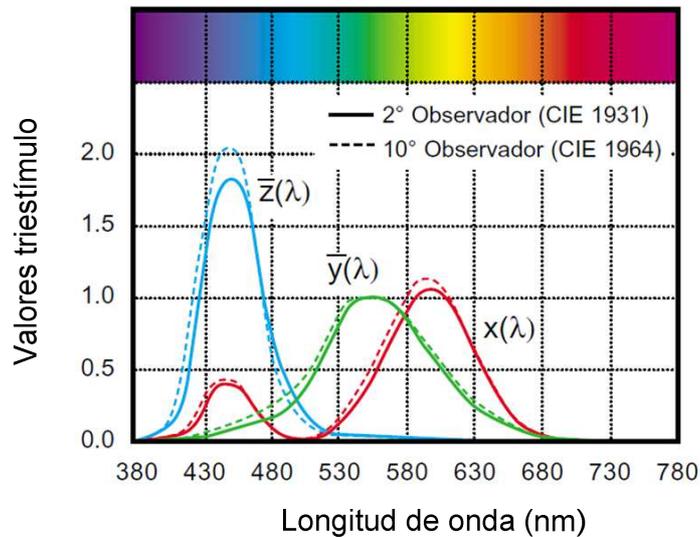


Figura 89. Funciones colorimétricas para el observador estándar CIE a 2° y 10°.

Las formulas empleadas para el cálculo de las coordenadas de color CIELab son las siguientes [1]:

$$X = \sum [S(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) \cdot R(\lambda)] \quad (36)$$

$$Y = \sum [S(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \cdot R(\lambda)] \quad (37)$$

$$Z = \sum [S(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) \cdot R(\lambda)] \quad (38)$$

donde:

$S(\lambda)$ = Distribución espectral del iluminante

$R(\lambda)$ = Reflectancia

$\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$ = Funciones colorimétricas

Una vez obtenidos los valores triestímulo se establecieron las coordenadas de color CIELab mediante las ecuaciones siguientes:

$$L^* = 116(Y/Y_n)^{1/3} - 16 \quad (39)$$

$$a^* = 500[(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}] \quad (40)$$

$$b^* = 200[(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}] \quad (41)$$

Donde X_n, Y_n, Z_n representan los valores triestímulo del iluminante [24].

Se determinaron las coordenadas de color de las muestras presentadas en la Tabla 3 obteniéndose los resultados expuestos en las siguientes figuras, se realizaron las mediciones con 3 sistemas de medición diferentes, un colorímetro modelo CM-3700 de la marca *Minolta*, un espectrofotómetro comercial (USB4000 marca *Ocean Optics*) y el sistema experimental de espectrofotómetro de dos mediciones simultáneas con disco compacto como elemento dispersor.

Encada una de las figuras se presenta una tabla en la cual se visualizan las coordenadas de color obtenidas con cada uno de los sistemas de medición (**a**), al igual que el error o desviación de color, el cual se calcula a partir de la ecuación (42):

$$\Delta E_{ab} = \sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2} \quad (42)$$

de igual manera se muestra una grafica tridimensional representativa de las coordenadas CIELab (**b**), es importante remarcar que la manera en que se representan dichas coordenadas es como se ejemplificó en la Figura 87. En cada gráfica 3D se colocaron las proyecciones de las coordenadas de color CIELab en los planos x, y, z. Una vez obtenidas las coordenadas L^* a^* b^* se uso un convertidor para obtener el color RGB (*EasyRGB*) [25], con el cual se podrá visualizar las diferencias en color para cada uno de los sistemas de medición (**c**).

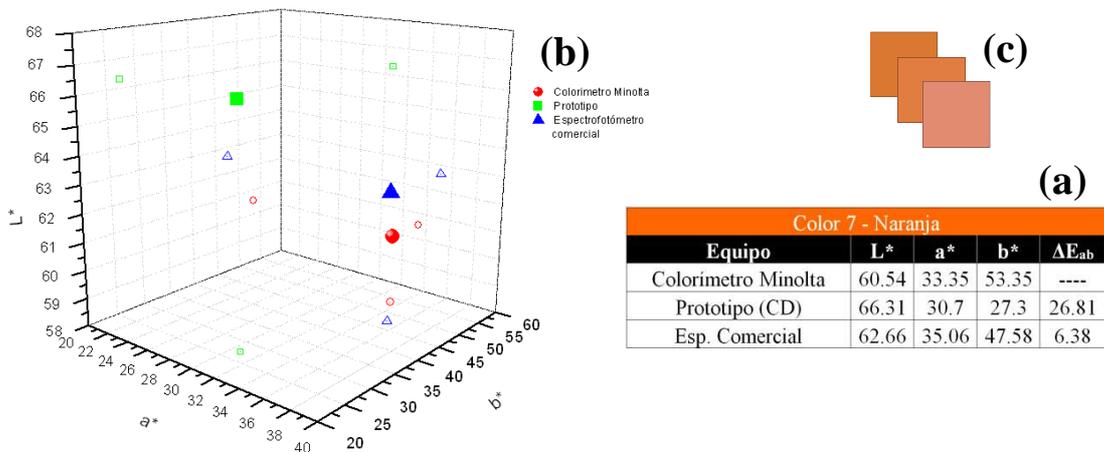


Figura 90. Coordenadas de color CIELab (símbolos sólidos) y sus proyecciones en los planos X, Y y Z (símbolos huecos) obtenidas con los tres sistemas de medición muestreando el color naranja del *ColorChecker*.

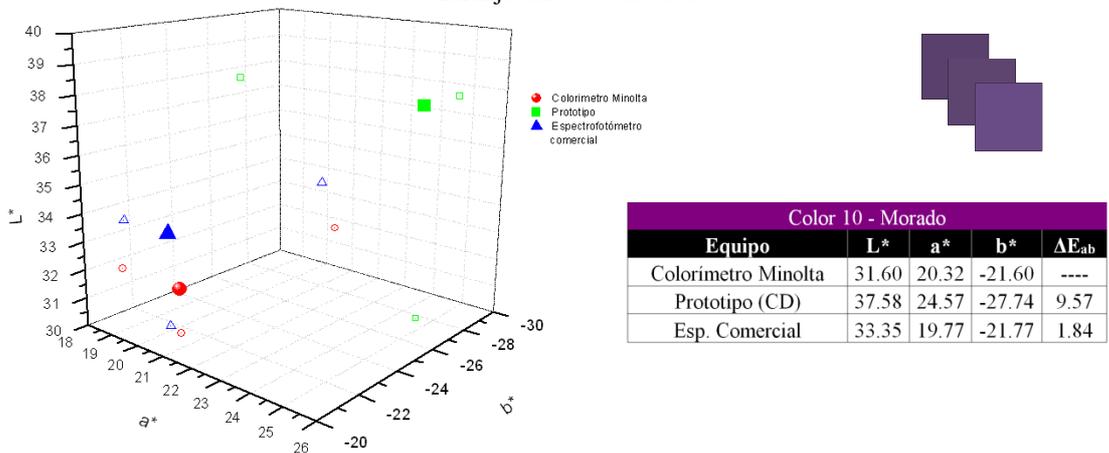


Figura 91. Coordenadas de color CIELab (símbolos sólidos) y sus proyecciones en los planos X, Y y Z (símbolos huecos) obtenidas con los tres sistemas de medición muestreando el color morado del *ColorChecker*.

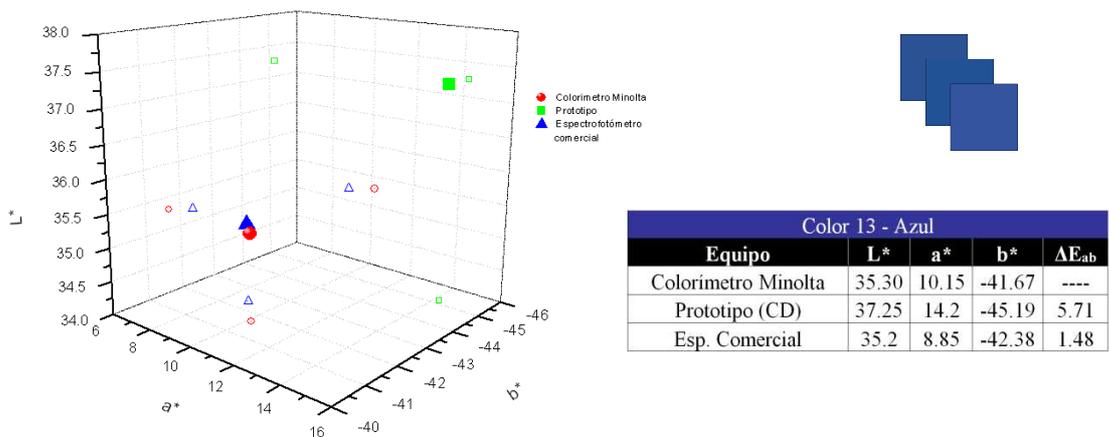


Figura 92. Coordenadas de color CIELab (símbolos sólidos) y sus proyecciones en los planos X, Y y Z (símbolos huecos) obtenidas con los tres sistemas de medición muestreando el color azul del *ColorChecker*.

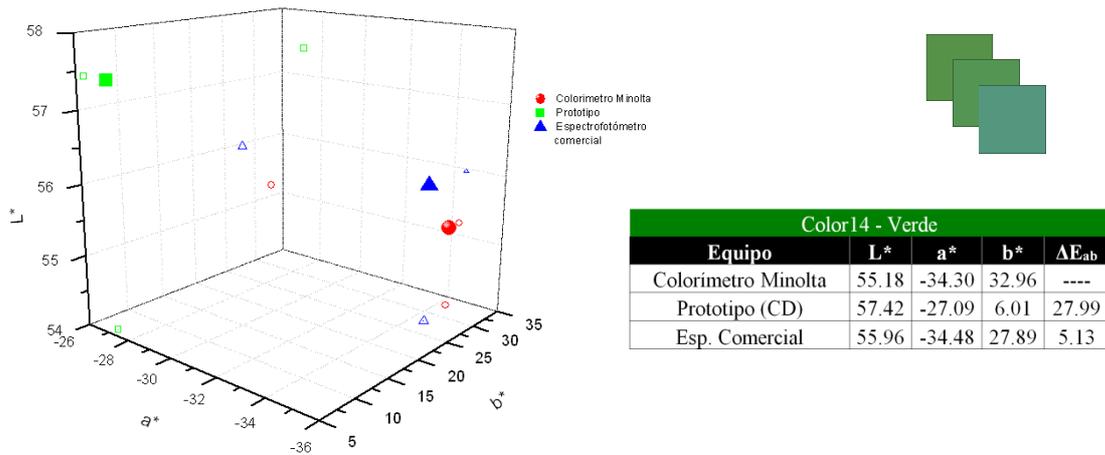


Figura 93. Coordenadas de color CIELab (símbolos sólidos) y sus proyecciones en los planos X, Y y Z (símbolos huecos) obtenidas con los tres sistemas de medición muestreando el color verde del *ColorChecker*.

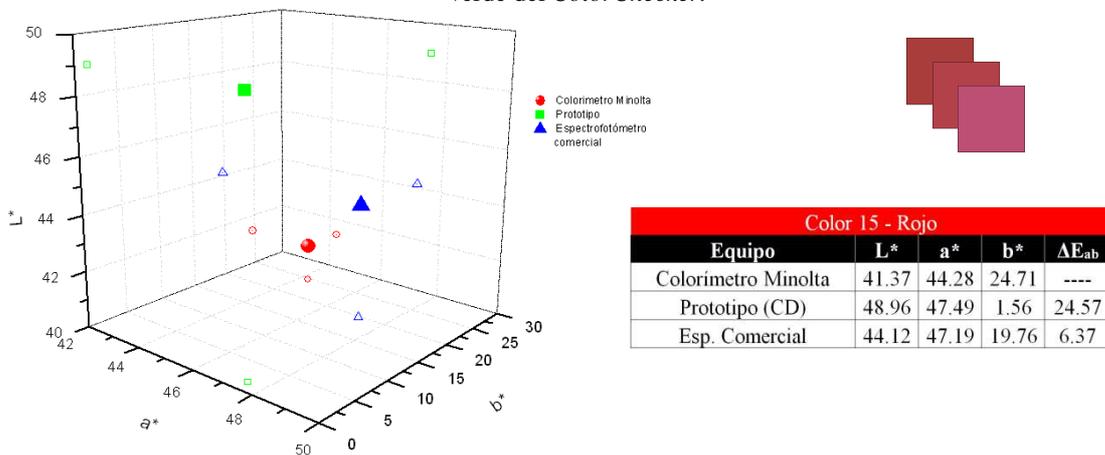


Figura 94. Coordenadas de color CIELab (símbolos sólidos) y sus proyecciones en los planos X, Y y Z (símbolos huecos) obtenidas con los tres sistemas de medición muestreando el color rojo del *ColorChecker*.

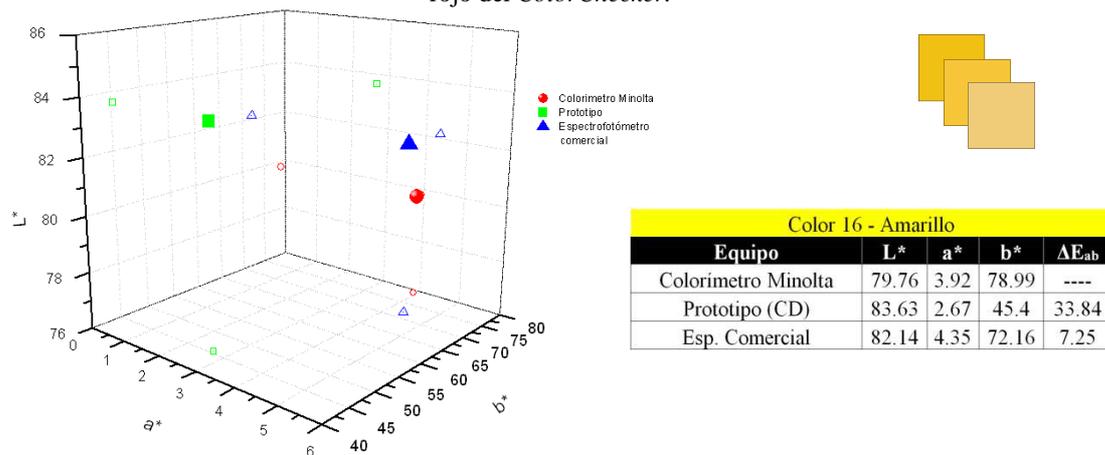


Figura 95. Coordenadas de color CIELab (símbolos sólidos) y sus proyecciones en los planos X, Y y Z (símbolos huecos) obtenidas con los tres sistemas de medición muestreando el color amarillo del *ColorChecker*.

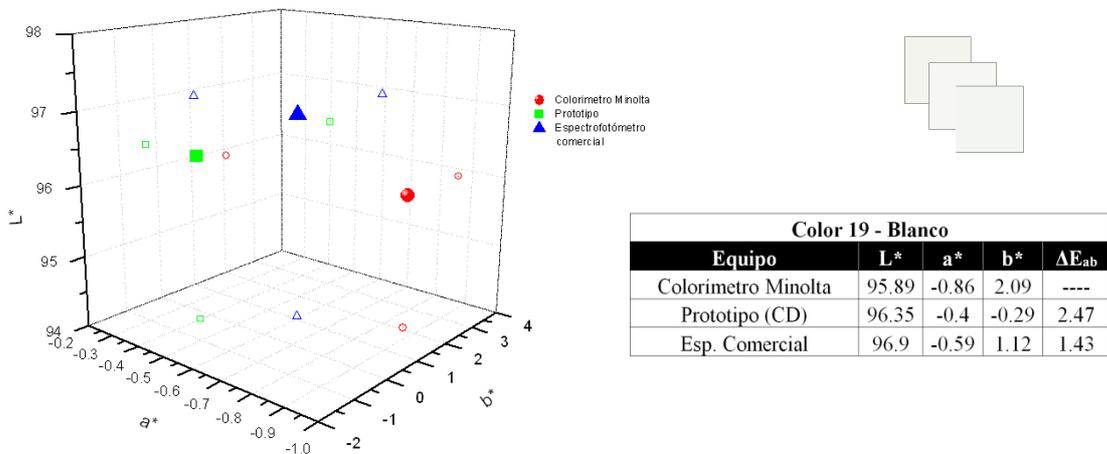


Figura 96. Coordenadas de color CIELab (símbolos sólidos) y sus proyecciones en los planos X, Y y Z (símbolos huecos) obtenidas con los tres sistemas de medición muestreando el color blanco del *ColorChecker*.

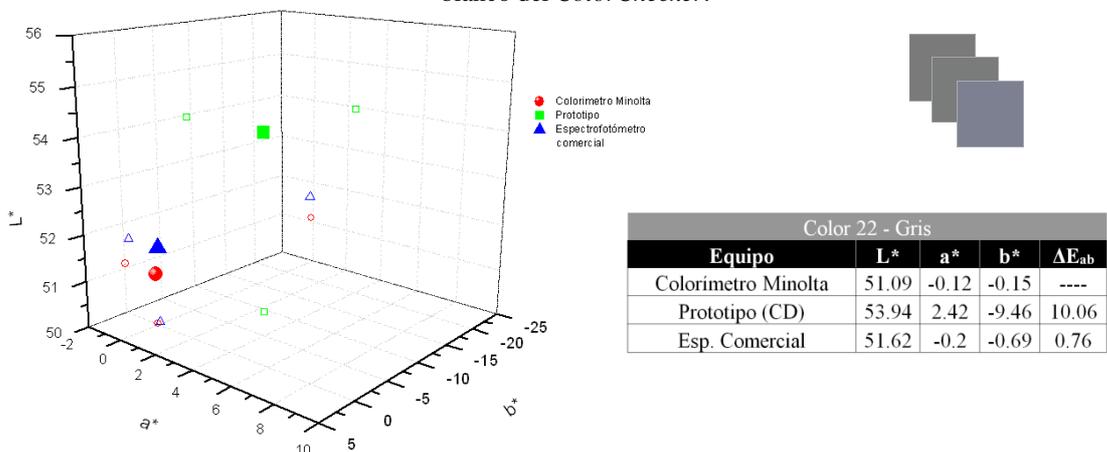


Figura 97. Coordenadas de color CIELab (símbolos sólidos) y sus proyecciones en los planos X, Y y Z (símbolos huecos) obtenidas con los tres sistemas de medición muestreando el color gris del *ColorChecker*.

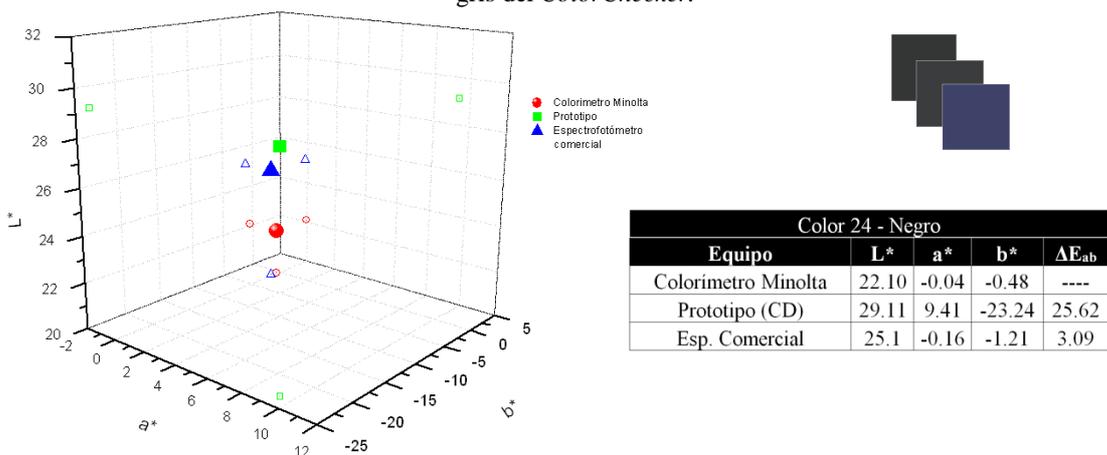


Figura 98. Coordenadas de color CIELab (símbolos sólidos) y sus proyecciones en los planos X, Y y Z (símbolos huecos) obtenidas con los tres sistemas de medición muestreando el color negro del *ColorChecker*.

Como referencia para calcular las desviaciones de color se empleo la medición obtenida con el colorímetro CM-3700, obteniéndose valores para el prototipo experimental de entre 5 y 30, y para el sistema comercial (espectrofotómetro USB4000) de entre 1 y 8, estas variaciones son fáciles de visualizar en los colore RGB de cada gráfica (c). Se tiene que trabajar más en el prototipo experimental para que cumpla con estándares de medición de color pero se pudo demostrar que es posible obtener mediciones de color a partir del sistema diseñado en esta tesis.

La aplicación de la colorimetría es muy amplia, se utiliza en diversas industrias como: pinturas, tintas, textiles, cerámicos, plásticos, papel, automotriz, fotografía, alimentos, cosméticos, farmacéuticos, etc., es por ello que el desarrollo de una sistema simple sería de gran ayuda para estas mediciones.

5.1.2 Caracterización de un proceso de titulación química.

Con el diseño de espectrofotómetro de dos mediciones se pueden obtener espectros de transmisión. Para este caso se realizó la caracterización de un proceso de titulación entre dos soluciones con distintos indicadores para demostrar la utilidad de tener dos mediciones simultáneas.

Una titulación es un método de análisis químico que se utiliza para detectar la concentración desconocida de un reactivo conocido, como al realizar una reacción de neutralización en la cual se utiliza un indicador para determinar, con el cambio de color, el momento en que se alcanza la neutralización [26]. El avance de la titulación se puede registrar midiendo un determinado cambio en el sistema en función del volumen de titulante agregado. Esta dependencia se le conoce como curva de titulación.

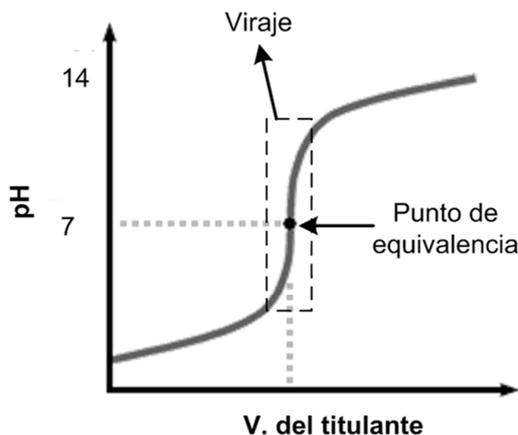


Figura 99. Ejemplo de curva de titulación.

El punto de equivalencia corresponde al punto de inflexión de la curva de titulación. La exactitud con que se determina el punto de equivalencia depende de cuán abrupto sea el cambio de la señal en el entorno del mismo al igual que la sensibilidad del elemento medidor para registrarlo [27].

La manera en que se realizó esta titulación química es la siguiente; se tenían dos matraces con 100ml de agua y a cada uno se le agregó un indicador diferente. Los indicadores son colorantes que pueden modificar su color según el pH [28]. Los indicadores empleados en esta titulación se dan a conocer en la Tabla 4. Se colocaron los matraces sobre un agitador magnético el cual se encargó de mover la solución a la cual se le iba agregando una cierta cantidad de NaOH (sosa cáustica), midiéndose el pH de cada una de las soluciones con un phmetro. Se hizo pasar luz a través de los matraces recolectándose por medio de dos fibras ópticas. Cada que se agregaba sosa cáustica a las muestras se presentaba un cambio en el color de la solución el cual fue registrado por medio del prototipo experimental. Para este caso se empleó el espectrofotómetro de dos mediciones simultáneas con RDH.

Indicador	Color ácido	pH Viraje	Color básico
Fenolftaleína	Incoloro	8,2 - 9,8	Violeta / Rosa
Timolftaleína	Incoloro	8,6 - 10,0	Azul

Tabla 4. Indicadores para titulación química utilizados.

El ensamble experimental es presentado en la Figura 100, en la cual se podrá observar de una manera más sencilla lo explicado en el párrafo anterior.

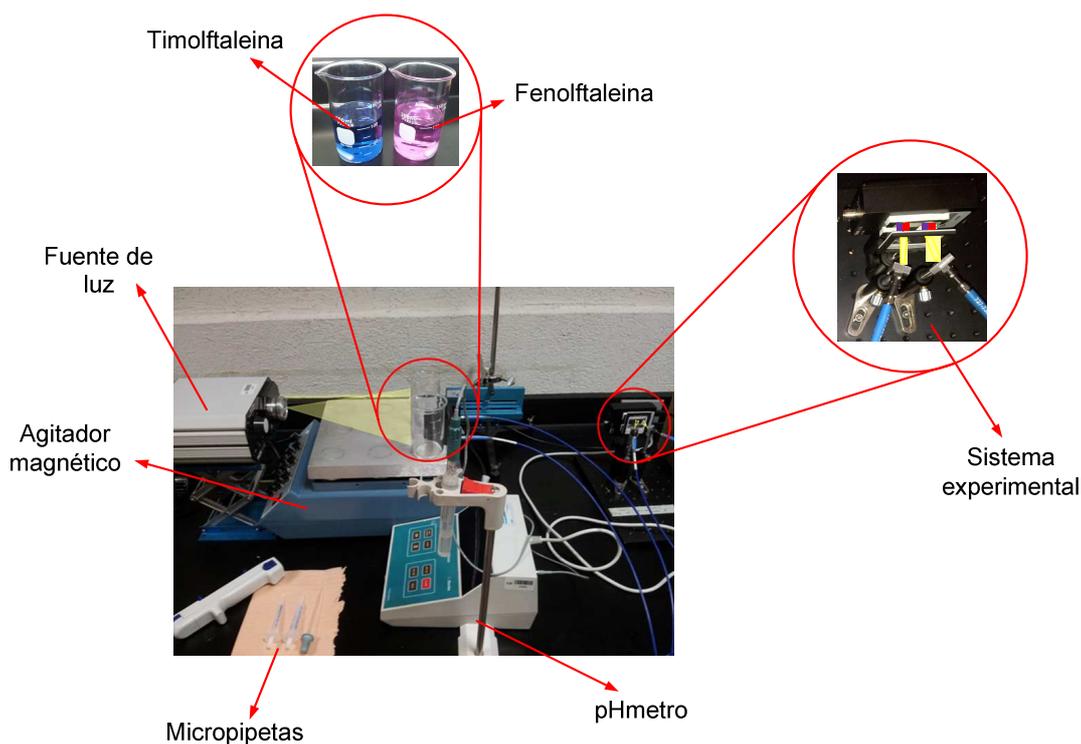


Figura 100. Ensamble experimental para la caracterización de una titulación química.

La concentración de los dos indicadores era diferente, para la timolftaleína era del 0.10% y para la fenolftaleína del 10% en etanol y la concentración de la sosa cáustica era de 0.5%, lo cual representa 1.25mM.

Los resultados obtenidos con el sistema experimental son presentados en la Figura 101 y la Figura 102, en los cuales se puede observar el cambio del espectro de reflectancia con respecto a la cantidad de NaOH agregada.

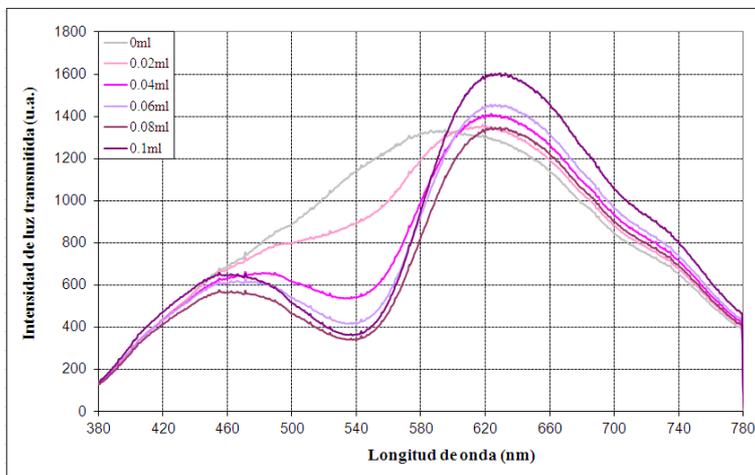


Figura 101. Perfiles de intensidad obtenidos con el espectrofotómetro doble con RDH para la titulación con fenolftaleína como indicador al agregar una determinada cantidad de NaOH.

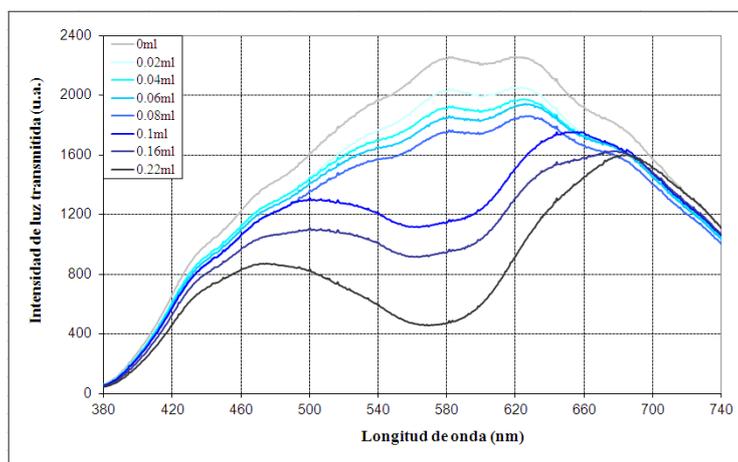


Figura 102. Perfiles de intensidad obtenidos con el espectrofotómetro doble con RDH para la titulación con fenolftaleína como indicador al agregar una determinada cantidad de NaOH.

Si en una titulación se parte de una disolución básica y se añade un ácido lentamente, al principio el pH varía muy poco, pero al alcanzar el punto de viraje la adición de unas pocas gotas de ácido hace variar rápidamente el pH [27], algo parecido pasa en este caso, era complicado ver un cambio lento puesto que el pH es una variable logarítmica lo cual implica que en cierto momento el cambio sería muy rápido.

A partir de los datos recolectados con el phmetro se obtuvieron las curvas de titulación presentadas en la Figura 103. Para la solución que contenía fenolftaleína como indicar el viraje era muy rápido, por esta razón la parte estable de pH antes de que se diera el viraje

no se logró observar, pero en cambio en la muestra con timolftaleina fue más fácil apreciar cómo es que se da el viraje, esto se debe a que la concentración de este indicador era mucho menor, entonces era necesaria una mayor cantidad de NaOH para poder observarse un cambio.

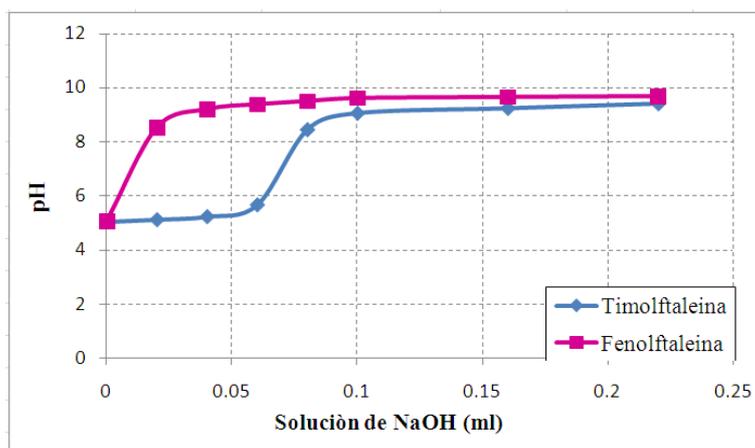


Figura 103. Comportamiento del pH obtenido al agregar NaOH a las soluciones con los indicadores.

Las mediciones con el sistema experimental fueron más rápidas en comparación con otros sistemas comerciales, ya que no se tenía que medir una muestra y después la otra, punto que comprueba la ventaja de tener dos mediciones simultaneas, además se demostró que este prototipo de espectrofotómetro de dos medición tiene la sensibilidad para determinar cambios en la medición de espectros de transmisión al caracterizar una titulación química.

CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO.

En este proyecto se planteó el diseño de un sistema capaz de medir simultáneamente dos lecturas espectroscópicas el cual debería de tener una configuración sencilla en comparación con los sistemas comerciales, en la tesis se demostró que esta técnica de medición es una forma útil y funcional para la obtención de espectros de reflectancia y transmitancia difusa en medios inhomogéneos, en comparación con las técnicas empleadas hasta el momento (dos espectrofotómetros e interruptor óptico), prototipo que podría llegar a ser reproducible en laboratorios.

Se analizó la respuesta de la cámara CCD a variaciones lineales de la intensidad de luz utilizada en el desarrollo de los experimentos, con la cual se capturaban imágenes y de ellas se podían obtener los espectros de reflectancia (transmitancia) difusa. Al realizar la caracterización del arreglo lineal CCD se pudo determinar su funcionalidad, rango y límites de medición concluyendo que es factible su utilización en este prototipo experimental de espectrofotómetro. Sin embargo es necesario contar con una mayor flexibilidad en el control de parámetros de medición, que sería deseable que fueran independientes para cada pixel del arreglo lineal de la cámara CCD. Esto es debido a la fuerte no linealidad y baja potencia en la emisión de las lámparas de luz policromática.

La resolución óptica del prototipo experimental planteado en esta tesis es de alrededor de 30nm (*FWHM*), la cual depende directamente del tamaño del haz incidente, es decir, el diámetro de la fibra óptica empleada. Es posible mejorar dicha resolución disminuyendo el tamaño de la fibra óptica, pero el inconveniente sería en la intensidad de luz recolectada por la cámara CCD, ya que podría no ser suficiente para realizar las lecturas de las señales espectroscópicas.

Los resultados obtenidos con el arreglo experimental muestran que el sistema propuesto es una solución viable para la obtención de dos lecturas espectroscópicas simultáneas el cual puede ser utilizado en mediciones de reflectancia y transmitancia difusa. La resolución obtenida hasta el momento es aceptable pero será necesario continuar mejorando en el sistema; así como en la alineación para lograr mejores resultados.

La principal aplicación a la cual estuvo dirigido este prototipo fue a la medición de color. Al analizar los resultados se puede determinar que son bueno, pero existen variaciones en las mediciones de algunas muestras entre el sistema experimental planteado y los colorímetros comerciales, esto es debido a muchos factores, la utilización de una fuente de

luz tungsteno-halógeno que tiene una intensidad muy baja en las zonas espectrales de 380nm a 450nm. La relación señal a ruido es muy baja en estas zonas espectrales y en mediciones de muestras de baja reflectancia o transmitancia según sea el caso, obteniéndose con ello problemas en las mediciones de color. Otro de los inconvenientes derivados del sistema experimental es la utilización de monturas comerciales para cada uno de los elementos ópticos, monturas que al realizar el armado del prototipo eran estorbosas dificultándose la alineación del sistema en general. Aun con estos inconvenientes los errores en la comparación de las mediciones no son muy altos, en el caso de las coordenadas de color CIELab se obtuvieron desviaciones en las coordenadas de color (ΔE_{ab}) de entre 5 y 20, el ojo humano puede detectar variaciones de 6 a 8 y un ojo entrenado de 3 a 5, por lo tanto el cambio entre el color real y el color medido con el sistema experimental planteado no cambia mucho, es cierto que para que este prototipo pueda llegar a tener los estándares empleados en el mercado es necesario más trabajo, pero como sistema experimental se pudo comprobar su factibilidad para la determinación de coordenadas de color.

Para colorimetría es recomendado el empleo de intervalos de 5nm desde 380nm a 780nm por lo que sería necesaria aumentar la resolución del sistema experimental en un factor de 6, esto sería posible empleando una fibra óptica de diámetro más pequeño (100nm o 200nm) junto con una fuente de luz más intensa, de tal manera a tener una menor divergencia angular y una intensidad en las señales espectroscópicas alta.

Esta tesis abre el camino para que se continúe con la investigación de este nuevo diseño de espectrofotómetro para dos mediciones simultáneas con el cual se puede llegar a obtener un sistema modular capaz de medir espectros de refracción y transmisión.

Hay mucho trabajo a futuro que se puede realizar para la obtención de un instrumento de medición a partir del diseño planteado en esta tesis, algunos de ellos ya se han ido explicando a través del desarrollo del trabajo, uno sería cambiar la cámara CCD empleada por un arreglo lineal propio, realizando la comunicación entre el sensor y la computadora mediante un *software* diseñado concretamente para este sistema. La creación de monturas especiales para los elementos ópticos y electrónicos nos darán como resultado una mejor alineación, y por ende mejores resultados e incluso, una vez que ya se haya logrado obtener variaciones o errores de medición muy bajos en comparación con los sistemas comerciales y que cumplan los estándares necesarios, se podría realizar un encapsulado del sistema logrando con ello un instrumento simple, portátil y modular para la obtención de espectros difusos.

Otra modificación que se podría realizar es en el elemento de dispersión cromática y los lentes de enfoque, ya que en lugar de tener dos elementos ópticos, podría emplearse un

lente con la rejilla de difracción gravada en él, este tipo de lentes son utilizados en algunos espectrofotómetros y aunque son muy fiables, el costo del sistema se elevaría un poco, pero en comparación podríamos llegar a obtener mediciones mucho más exactas.

En el mercado existen espectrofotómetro de dos haces capaces de comparar la lectura de la referencia con la muestra a medir, pero no existen espectrofotómetros que midan dos muestras al mismo tiempo, es por ello que el proyecto de este nuevo sistema tiene una componente de innovación y por ende es factible la continuidad en la mejora de este prototipo.

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Eduardo J. Gilabert, *Medica del color*, Servicio de publicaciones Reproval S.L.
- [2] Robert L. Pecsok, L. Donal Shields, *Métodos modernos de análisis químicos*, editorial Limusa.
- [3] Instrumentos para la medida practica del color – Capitulo 5, 13/06/2012, http://www.unirioja.es/cu/fede/color_de_vino/capitulo05.pdf.
- [4] Filtros ópticos, 14/06/2012, http://es.wikipedia.org/wiki/Filtro_%C3%B3ptico.
- [5] Diseño y construcción de un espectrofotómetro de absorción para uso didáctico 14/06/2012, <http://proton.ucting.udg.mx/somi/memorias/didactica/Did-6.pdf>.
- [6] E. Hecht, A. Zajac, *Óptica*, Adison-Wesley Iberoamericana, 1986.
- [7] Juan R. Damián Zamacona (2006), *Diseño y construcción de un espectrofotómetro ultravioleta-visible para uso didáctico* (Tesis de maestría), México DF, UNAM.
- [8] Howard A. Strobel, William R. Heineman, *Chemical Instrumentation: A systematic caproach*, John Wiley & Sons, USA, 1989.
- [9] Eugene D. Olsen, *Métodos ópticos de análisis*, Reverté S.A., 1990.
- [10] *ISP-R Integrating Spheresfor Reflectance*. 20/06/2012, <http://www.oceanoptics.com/Products/ispreflectance.asp>
- [11] *Operating Instructions: ISP-REF*. 21/06/2012, <http://www.oceanoptics.com/technical/ispref.pdf>
- [12] Gettys, W Edward, *Física clásica y moderna*, Mc Graw-Hill, Madrid, 1991.
- [13] *Measuring the optical properties of materials*. 5/09/2012, http://www.pro-lite.uk.com/File/optical_properties_applications.php
- [14] Hewitt Paul, *Física conceptual*, 9ª edición, Pearson, 2004.
- [15] David González, Rubén Varea, *Apuntes de espectroscopia*, Auxilab, S.L., <http://www.auxilab.es/documentos/folletos/apEspectro.pdf>.

-
- [16] Red de difracción, 23/06/2012, [http://es.wikipedia.org/wiki/Red de difracci%C3%B3n](http://es.wikipedia.org/wiki/Red_de_difracci%C3%B3n).
- [17] James M. Palmer, Barbara G. Grant. *The Art of Radiometry*, SPIE Press, 2010.
- [18] Christopher Palmer, *Diffraction grating handbook*, 5ª edición, *Richardson Grating Laboratory*, 2002.
- [19] Fibra ópticas, 23/06/2012, http://es.wikipedia.org/wiki/Fibra_%C3%B3ptica.
- [20] J.V. Santos, Manual de óptica geométrica, 24/06/2012, http://www.ua.es/personal/jsb/TEMA_12_Teoria%20y%20Problemas.pdf.
- [21] *Charge Coupled Device*, 24/06/2012, http://es.wikipedia.org/wiki/Charge-coupled_device.
- [22] *Operation Manual – ThorLabs LC1 USB*, 24/06/2012, <http://www.thorlabs.com/Thorcat/10600/LC1-USB-Manual.pdf>.
- [23] J. W. Kane, M. M. Sternheim, *Física*, 2ª edición, Reverté, 2007.
- [24] CIE 15. (2004). *Technical report, colorimetry. Commission Internationale de L'Eclairage*.
- [25] *Color calculator – EasyRGB*, 21/09/2012, <http://www.easyrgb.com>
- [26] A. Garritz, J.A. Chamizo, *Química*, *Pearson Prentice Hall*, 1994.
- [27] Sara Aldabe, Pedro Aramendía, Cecilia Bonazzola, Laura Lacreu, *Química 2, química en acción*, 1ª edición, Colihue, 2004.
- [28] H.R. Christen, *Fundamentos de la química general e inorgánica*, 1ª edición, Reverté S.A., 1986.
- [29] ZhongRen, Guodong Liu, Longmin Dai, Zhen Huang y Lvming Zeng. *Development of a novel spectrophotometer for biochemical analyzer based on volume holography transmissive grating and linear CCD*. 2011 J Phys.: Conf. Ser. 277 012031. *IOPscience*.

[30] Y. A. Yousef. *Assembly of a fast multi resolution spectrophotometer system for simultaneous measurement of absorption and luminescence spectra*. *Optica Applicata*, Vol. XXXV, No. 1, 2005

[31] A. Palumbo, William L. Weber, *Novel spectrophotometer for the measurement of color and appearance*. *Analytica Chimica Acta* 380 (1999) 243-261.

[32] García-Valenzuela, Augusto, Cuppo Fabio Luiz Sant'anna, Olivares Jose Alberto, Galván-Miyoshi Julián M, *Comprehensive analysis of the diffuse-to-near-normal-viewing reflectance factor of paint films*, *Optical Engineering*, Volume 50, Issue 5, pp. 053602-053602-10 (2011).

[33] A. Wego, *Accuracy simulation of an LED based spectrophotometer*, *OptikInt. J. Light ElectronOpt.* (2012), doi:10.1016/j.ijleo.2012.01.005.

[34] Guía para entender la comunicación del color, X-Rite, 2002.