



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**CARACTERIZACIÓN DE FLUIDOS ORGÁNICOS
POR FOTOACÚSTICA:
APLICACIÓN EN TEQUILA**

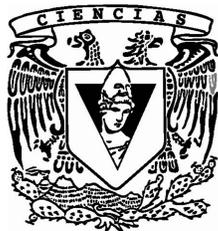
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A:

Ruiz Pérez Atzin David



**DIRECTOR DE TESIS:
DRA. ROSALBA CASTAÑEDA GÚZMAN**

2013

Dedico este trabajo:

A mis padres David y Leticia
Que siempre han creído en mí y me enseñaron a leer.

A mis hermanos
Con los que crecí desde niño hasta ahora.

A la memoria de Dr. Dario Moreno
Sin cuyo consejo habría abandonado hace tiempo esta senda.

A los que me han tendido su mano y no vasta mi memoria para recordarlos

Agradecimientos

Un especial agradecimiento a la Dra. Rosalba Castañeda Guzmán, quien con paciencia y amistad me ha enseñado tanto.

Al Dr. Santiago de Jesús Pérez Ruiz, programador de los códigos utilizados en esta tesis y por sus consejos.

Al Físico Carlos Oliva Montes de Oca, por los espectros de absorción de las muestras.

Al Pueblo mexicano quien noblemente hace posible la educación gratuita y laica.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por custodiar y enriquecer el espíritu de nuestro país.

Al Dr. Vicente Torres Zúñiga, por sus consejos en la edición de imágenes.

A los amigos que me acompañaron durante tantos años, en especial a Isabel Pérez C., pues como escribió Amado Nervo “Un hombre justo, ni al diablo le niega lo que es debido” y a ella le debo mucho.

Índice

<u>I RESUMEN</u>	1
<u>II INTRODUCCIÓN</u>	4
2.1 Problema del tequila en México	11
2.2 Ventajas del método fotoacústico	13
2.3 Muestras de tequila	17
2.4 Objetivos	18
<u>III CONCEPTOS FUNDAMENTALES</u>	19
3.1 Ondas en fluidos	20
3.1.1 Ondas	20
3.1.2 Vibraciones características	24
3.2 Función correlación cruzada	26
3.2.1 Correlación distribución bivalente	26
3.2.1.1 Cuantificación del coeficiente de correlación	27
3.2.2 Correlación de funciones dependientes del tiempo	30
3.3 Efecto fotoacústico	32
<u>IV DISEÑO EXPERIMENTAL</u>	39
4.1 Dispositivo experimental	39
4.2 Longitud de onda del láser	41
4.2.1 Coeficientes de absorción	42
4.3 Sensor Piezoeléctrico	44
4.4 Método experimental	46
4.4.1 Registros preliminares	49
<u>V RESULTADO Y ANALISIS</u>	52
5.1 Control de calidad	55
5.2 Comparación de calidad	57
5.3 Reconocimiento de bebidas adulteradas	62
<u>VI CONCLUSIONES</u>	65
REFERENCIAS	i

I RESUMEN

El fenómeno fotoacústico es la respuesta de los materiales al calentamiento local debido a la absorción de luz, dicha luz puede ser modulada o pulsada. Se utiliza generalmente para determinar propiedades de materiales, en el caso de luz modulada el coeficiente de absorción y en el caso de luz pulsada es común el estudio de los cambios en la respuesta del material (ocasionado por cambios estructurales). Para la detección de las señales fotoacústicas generalmente se utilizan micrófonos, en la región del audio para luz modulada, y piezoeléctricos (sensores ultrasónicos) en luz pulsada, pues cuando los pulsos son muy cortos, la respuesta en frecuencia del material tiene un ancho de banda tal que se extiende a regiones altas del ultrasonido. Esta tesis estudia, el fenómeno producido por luz pulsada en líquidos, cuya señal acústica se detecta con un piezoeléctrico acoplado, con adhesivo, a la muestra o en este caso, al contenedor de la muestra, ya que se estudiaron líquidos.

El efecto fotoacústico fue reportado y estudiado inicialmente por Alejandro Graham Bell y otros en 1880. En este trabajo se genera la señal fotoacústica utilizando como excitación un láser pulsado, como consecuencia la respuesta es en el ultrasonido y muestra gran sensibilidad a los cambios en las propiedades térmicas y elásticas de los materiales, en la actualidad la técnica fotoacústica de láser pulsado ha resultado ser una herramienta poderosa en la caracterización de materiales sólidos, particularmente en el estudio de sus cambios de fase estructurales; es una técnica no invasiva y generalmente no degrada el material analizado, estas propiedades hacen que la técnica tenga una gran viabilidad de aplicaciones, en particular en materiales líquidos poco absorbentes, semitransparentes, y más aún en líquidos opacos, aunque la caracterización de éstos aún es un tema poco estudiado. Esta tesis comprueba la viabilidad de la aplicación de la técnica fotoacústica para la caracterización de materiales líquidos semitransparentes.

Para tal fin se estudió un líquido orgánico semi-transparente, el tequila, buscando detectar cambios en la calidad o en la composición del mismo. Uno de los experimentos consistió en adulterar el tequila, preparando muestras donde se fue agregando porcentajes controlados de alcohol de caña. Se realizó un análisis de correlación entre las señales para determinar la existencia de cambios asociados a la calidad de la muestra de tequila, para diferentes experimentos.

Se escogió el tequila como la muestra de estudio debido a su gran importancia para la economía nacional y al gran problema que enfrenta el país debido a la venta excesiva de esta bebida en botellas adulteradas, que superaron este año los 60,000 litros, convirtiendo este problema no sólo en un problema económico por el mercado negro, sino en asunto de salud pública [10].

La caracterización fotoacústica emplea una pequeña muestra del material a estudiar, se puede hacer in situ y la intensidad de la señal acústica depende entre otras cosas del índice de absorción del material, haciendo necesario escoger la longitud de onda con mayor absorción disponible en el laboratorio a partir del estudio del espectro de absorción del material.

Si se pudiese excitar el líquido dentro de la botella (sin abrirla), se podría obtener una respuesta fotoacústica, sin modificar la bebida, preservando así sus propiedades después de realizar la prueba, dando gran ventaja a esta técnica sobre otras donde se necesita extraer la muestra para realizar el análisis. Esta tesis no cubre este objetivo pero justifica su viabilidad.

En esta tesis se muestran los resultados experimentales de tres casos: a) que la respuesta fotoacústica del tequila cambia bruscamente al adulterarlo al menos con 5% del alcohol de caña, además, b) debido a la regularidad de la señal con tequilas de una misma marca, se propone su uso como técnica de control de calidad y c) comparamos las señales de varias marcas mostrando que la correlación entre las marcas de buena calidad, con reconocimiento comercial,

estudiadas en esta tesis, tiene un valor alto comparado con la correlación entre tequilas sin ningún tipo de reconocimiento, en este caso es posible separar los tequilas en dos grupos, con reconocimiento y sin él, por lo que se propone el uso de la técnica no solamente como control de bebidas adulteradas, sino también para reconocer la calidad de las muestras de tequila.

En este estudio, el diseño experimental consistió básicamente en un láser pulsado (con pulso del orden de ns), un soporte para la muestra, un micrófono PZT (con resonancia en el intervalo de los 100 KHz), un osciloscopio y una computadora para analizar las señales (ver dispositivo experimental).

Debido a la sencillez del dispositivo experimental del método y la calidad de sus resultados hacen de esta técnica muy prometedora para aplicaciones industriales en el control de calidad, o el seguimiento de adulteración de bebidas alcohólicas de diferentes tipos, como pueden ser cerveza, vinos etc., pudiendo dar resultados sin gran infraestructura y con posibilidades, en un futuro próximo, de realizarse sin necesidad de abrir el producto que se está estudiando.

II INTRODUCCIÓN

El Efecto Fotoacústico, un fenómeno que forma parte de las técnicas foto térmicas, consiste en la generación de ondas acústicas en un material generalmente opaco (independientemente de si está en fase líquida o sólida) haciendo incidir en él un haz de luz de manera periódica, luz pulsada o modulada, una porción de luz absorbida es transformada en calor, provocando un gradiente de temperatura y por ende una onda de calor, que a la vez produce la onda mecánica, o en el caso de la técnica empleada en esta tesis, el incremento local de temperatura provoca una onda de presión característica del material [11].

El fenómeno fue descubierto por Bell y otros hace mas de 100 años, siendo reportado por primera vez en 1880; él observó que al iluminar diferentes sustancias, inicialmente se utilizaba la luz solar o las lámparas de mercurio, con moduladores de luz mecánicos, se producía una onda acústica con la misma frecuencia que el modulador de la radiación, la onda generada era de baja frecuencia y podía ser detectada con micrófonos en la región del audio, pero con el inconveniente de tener señales inmersas en ruido externo, es por esta razón que en años posteriores, se tuvieron que diseñar técnicas de alta sensibilidad como un amplificador, que permitieran reducir el ruido, y el uso de cámaras de resonancia [12].

Fue casi un siglo después, en 1971 cuando Kreuzer usó luz láser de alta intensidad en una espectroscopia fotoacústica para medir los bajos niveles de contaminación en gases, en esa década Allen Rosencwaig y Allen Gersho desarrollaron las bases teóricas que describen el efecto fotoacústico en sólidos, para el caso de luz modulada [1-3]. Las primeras aplicaciones del efecto fotoacústico fue en gases, se irradiaba el gas con luz de una longitud de onda que tuviera un coeficiente de absorción alto (para el gas), el cual al absorber la luz, se calienta localmente, ya que la fuente de luz es periódica, también, el calentamiento

lo es, dando como resultado una señal acústica, en la región del audio, que puede ser detectada mediante un micrófono sensible (figura 1.01).

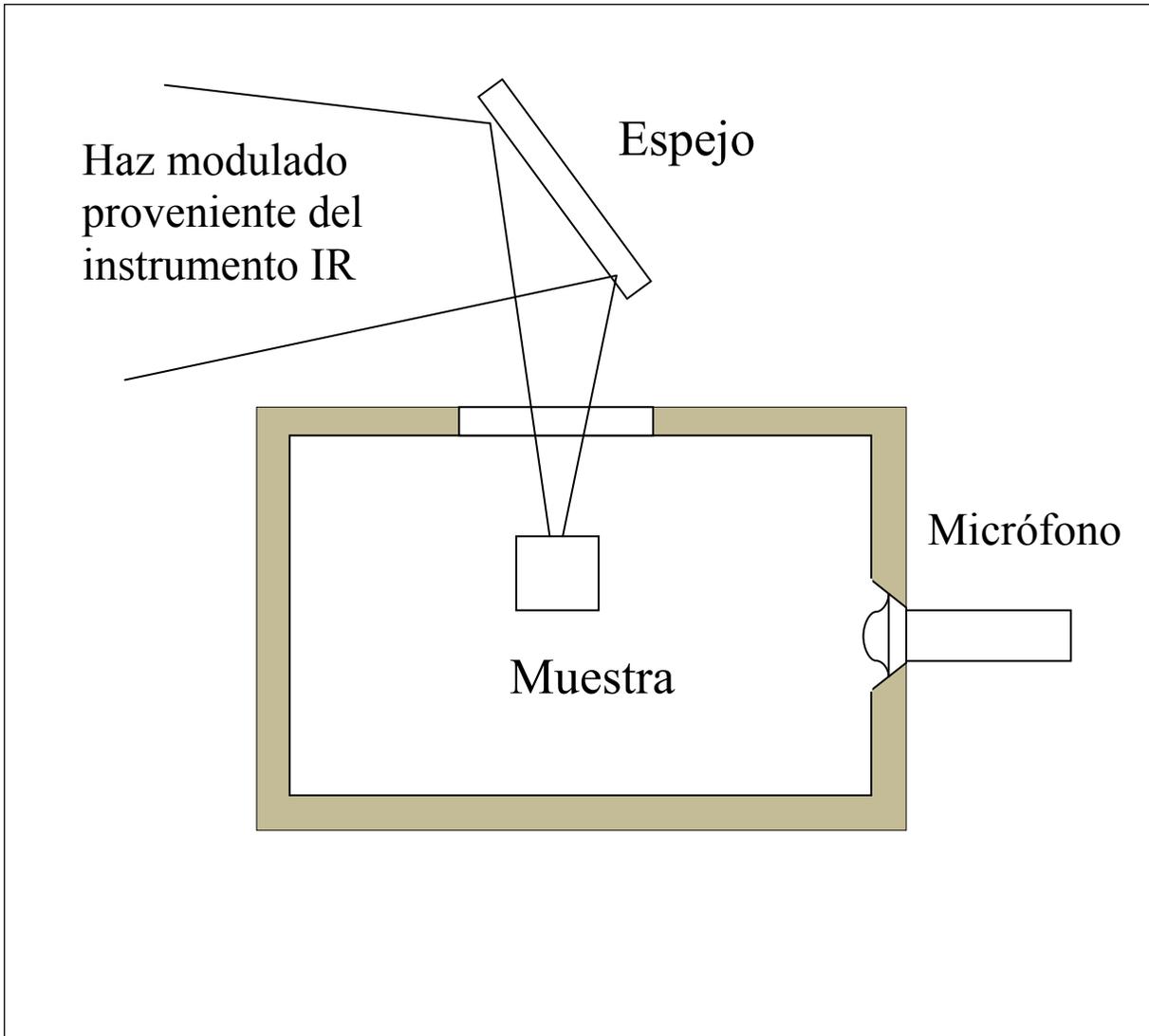


Figura 1.01: Arreglo experimental para la generación y la detección de la señal fotoacústica de baja frecuencia, fotoacústica de cámara abierta. La muestra es calentada localmente con un haz de luz modulado y la respuesta acústica se detecta con un micrófono en la región del audio acoplado al sistema

En la técnica fotoacústica convencional, la luz absorbida que es transformada en calor funge como una fuente de calor intermitente, produciendo una onda de calor que viaja a través del material y el aire de una cavidad que está en contacto con el material [3], en cambio en la técnica empleada en esta tesis, utilizando láser pulsado, de pulsos cortos, la luz absorbida calienta localmente el material, provocando una dilatación local e incrementando la presión local, generando entonces una onda acústica; que viaja a la velocidad del sonido característica del material de prueba, el estudio de la señal fotoacústica se basa en la detección de dicha onda y su análisis [16].

En este último método la respuesta es en el ultrasonido y muestra gran sensibilidad a los cambios en las propiedades térmicas y elásticas de los materiales. En la actualidad la técnica fotoacústica de láser pulsado ha resultado ser una herramienta poderosa en la caracterización de materiales sólidos, particularmente en el estudio de sus cambios de fase estructurales; es una técnica no invasiva y generalmente no degrada el material analizado, estas propiedades hacen que la técnica tenga una gran viabilidad de aplicaciones, en particular en materiales líquidos poco absorbentes, semitransparentes, y más aún en líquidos opacos, aunque la caracterización de éstos aún es un tema poco estudiado. Esta tesis comprueba la viabilidad de la aplicación de la técnica fotoacústica para la caracterización de materiales líquidos semitransparentes con el arreglo experimental empleado en el CCADET de la UNAM (figura 1.02) [4-9].

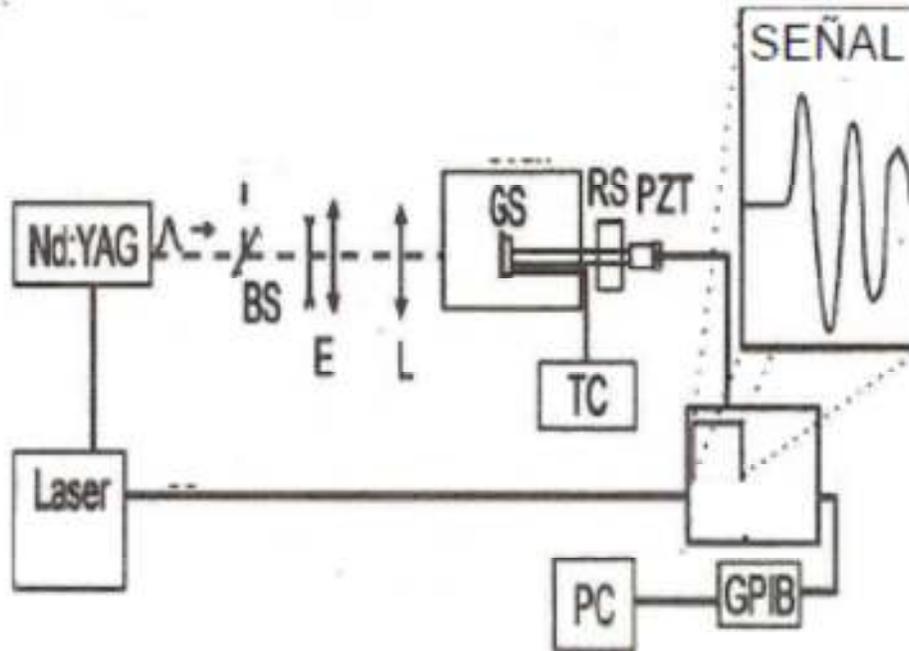


Figura 1.02 Dispositivo experimental empleado en el CCADET para la caracterización fotoacústica utilizando láser pulsado, para la detección se utiliza un sensor piezoeléctrico acoplado directamente a la muestra y detecta la señal característica del material [9].

En esta técnica, una diminuta cantidad de muestra sin preparación previa, se coloca en un soporte que acoplado a un micrófono piezoeléctrico y excitado localmente por un láser pulsado Nd:YAG, con pulsos de duración de unos cuantos ns (7 ns), cambia la energía depositada en una expansión local, respuesta fotoacústica característica de la muestra, la onda acústica es detectada por el piezoeléctrico como una señal de presión (Señal fotoacústica, SF) y dicha señal se registra con un osciloscopio de alta frecuencia; La SF obtenida de este modo, ha mostrado tener distintas ventajas, la baja relación señal/ruido por lo que no requiere de ningún tipo de aislamiento complicado, la rapidez del análisis, la aparente sencillez teórica, etc [17].

Debido a que la técnica emplea pulsos cortos, la premisa que establece Patel y Tam [11] es que la energía depositada, genera la onda de presión y no hay

difusión de calor, así, las señales mecánicas producidas son más importantes que la onda térmica generada, contrariamente a lo que se espera en la técnica de celda fotoacústica convencional. El uso de pulsos cortos hace posible excitar un amplio espectro de vibración de la muestra, permitiendo obtener información del espectro dependiendo de la respuesta en frecuencia del sensor piezoeléctrico, en este estudio, la frecuencia de resonancia del sensor empleado se encuentra alrededor de los 100 KHz (ente 20 KHz y 1 MHz).

Una ventaja muy importante de la técnica fotoacústica para esta tesis, es que no se modifican las propiedades del material que se estudia, ya que se utilizan fluencias (energía por unidad de área) muy bajas para obtener la respuesta fotoacústica, es decir, se trata de una técnica no destructiva, que no modifica las propiedades de las muestras orgánicas del estudio. Otras características de la técnica son: la técnica es no invasiva y ha mostrado gran capacidad para la caracterización de sólidos y determinación de cambios de fase [1,3], y tanto el dispositivo experimental como el análisis teórico son simples de realizar, por lo mismo es rápida la caracterización.

Lo anterior hace de esta técnica una herramienta precisa y fiable en la caracterización de gran variedad de materiales, especialmente en la detección de cambios en las propiedades de materiales líquidos.

En este trabajo se realiza el estudio de un líquido orgánico semi-transparente, el tequila, buscando detectar cambios en la calidad o en la composición del mismo. Uno de los experimentos consistió en adulterar el tequila, preparando muestras donde se fue agregando porcentajes controlados de alcohol de caña. Se realizó un análisis de correlación entre las señales para determinar la existencia de cambios asociados a la calidad de la muestra de tequila, para diferentes experimentos.

Hoy en día la mayor parte de las aplicaciones de esta técnica en líquidos, es en líquidos opacos [15, 18, 19], lo cual establece aplicaciones en medios opacos o

dispersivos como su principal fuente de aplicaciones, en contra posición a los métodos ópticos convencionales que requieren transparencia para el análisis de las muestras. Sin embargo la técnica fotoacústica, en general, es de baja absorción, y los líquidos transparentes o semi transparentes absorben lo suficiente para generar la señal fotoacústica, y si además se elige la mejor longitud de onda para la excitación del material a analizar, se garantiza una buena relación señal a ruido en la caracterización de los materiales. No se pierde de vista que, debido a sus características, el método ofrece una amplia gama de aplicaciones en la industria de los alimentos, especialmente en el área de control de calidad, teniendo como único inconveniente la dependencia de la amplitud de la señal con la intensidad de la fuente luminosa. En nuestro caso con el tequila, fue necesario escoger una longitud de onda, tal que el tequila la absorbiera con el mayor coeficiente de absorción posible (disponible en nuestro laboratorio) y que no modifique a las moléculas orgánicas. En esta tesis se utilizó luz ultravioleta (355 nm) de baja energía y un dispositivo de análisis sensible a los cambios de presión (micrófono piezoeléctrico PZT).

La técnica fotoacústica convencional empleada para la caracterización de materiales orgánicos generalmente estudia los coeficientes de absorción [3], en esta tesis lo que se estudia es la señal mecánica generada por la excitación, siendo constante la longitud de onda para generar la señal, esta es una ventaja pues solo se utilizó un láser (de una sola longitud de onda/monocromático).

Para reconocer cambios en los materiales, se calculó el coeficiente de correlación cruzada (ver sección 3.2 sobre correlación cruzada) entre las SF de las distintas muestras; Teniendo en cuenta que mientras más cercano sea el valor de la correlación con 1 mayor es el parecido de la señal acústica y por ende las propiedades de los materiales a los que corresponden las SF, mostramos experimentalmente que únicamente se necesita calcular el Coeficiente de Correlación Cruzada (CCC) para determinar un cambio en la calidad de una muestra o si ha sido adulterada [20].

La técnica de análisis de señales fotoacústicas ha sido utilizada en numerosas ocasiones para determinar las propiedades de los materiales: cambios de fase, determinar la velocidad del sonido en un material, determinar las simetrías moleculares de los mismos [5,17], entre otros.

La alta sensibilidad de la técnica ha resultado muy útil para detectar cambios en los materiales con gran precisión (transición ferro-para eléctrica T_c en cerámicas ferroeléctricas), teniendo además aplicaciones en el cambio estructural de materiales orgánicos en procesos comunes como el tostado de café [21].

Si un material es producido de manera estandarizada (por ejemplo la fermentación y destilación de licores) se espera que el producto final sea similar, aunque los materiales no son idénticos se espera que sus similitudes sean mucho mayores entre ellos que materiales producidos por distintos métodos, en el caso de esta tesis de diferentes plantas, el tequila de agave azul y el alcohol de caña.

Se estudió que tan parecida es la SF de dos muestras de tequila producidas por una misma empresa y que tan parecidas son las SF de muestras de tequila producidas por diferentes empresas, además se observó que la diferencia entre muestras de tequila es menor que la diferencia entre alcohol de caña y tequila independientemente de la empresa que las produce, también que la diferencia entre tequilas es menor que la diferencia entre un tequila cualquiera y un tequila adulterado con 5% de alcohol de caña.

Lamentablemente queda fuera del alcance de esta tesis identificar con qué se adulteró el tequila y con cuánto fue adulterado. A fin de comparar las SF, se utilizaron los dos métodos de análisis más comunes en la caracterización fotoacústica, ambos se basan en el cálculo de la correlación estándar entre dos señales que pertenecen a un conjunto $V(i,t)$ de señales, donde V es el voltaje registrado por el osciloscopio, i es la i -ésima señal y t el tiempo (generalmente se relaciona la i con la temperatura u otro parámetro que modifica el material, en el

caso de esta tesis i se refiere a la muestra de tequila i-ésima) ver *método experimental*.

- a) Método estándar: a partir de la correlación entre las funciones $V(n,t)$ y $V(j,t)$, donde n es una constante y $j=1, 2, 3, \dots$, se genera una función $H(j)$ y permite inferir que tan parecidos son los estados n y j .
- b) Análisis de estabilidad: se genera una tabla de valores, tal que el valor j -ésimo corresponde a la comparación de las señales sucesivas $V(j,t)$ y $V(j+1,t)$, este método particular se usa frecuentemente para detectar cambios, pues si la correlación en el intervalo $(j,j+1)$ es bajo significa que el material sufrió un cambio, pero si los valores son todos cercanos a 1 significa que el material no sufrió cambios durante el análisis, o en el caso de esta tesis que los materiales analizados son muy parecidos.

2.1 Problema del tequila en México

El tequila es una bebida alcohólica producida a partir de la doble destilación del jugo fermentado de agave azul (Agave Tequilana Weber azul) [22]. Su producción está regulada por la "Norma Oficial de Calidad para Tequila" (NOM-006- SCFI-2005) [23], donde queda establecido que el Tequila:

Una bebida alcohólica regional obtenida únicamente por la bi-destilación del derivado de las cabezas de Agave tequilana weber variedad azul sometidas a fermentación alcohólica, siendo susceptible de ser enriquecido hasta en una proporción no mayor de 49% de azúcares reductores totales (Abocado). El Tequila es un líquido que, de acuerdo a su clase, es incoloro o coloreado cuando es madurado o cuando es abocado sin madurarlo.

El Tequila puede ser de dos tipos, el denominado con mención expresa "100% de agave" y otros. El tequila de mayor calidad no es susceptible de ser enriquecido con otros azúcares distintos a los obtenidos del Agave tequilana weber variedad

azul y puede ser de distintos tipos: blanco, joven, reposado, añejo o extra añejo. El único que no puede ser abocado es el tequila blanco 100% Agave.

El Comercio de Tequila en México tiene un valor importante para la economía, en 2009 se produjeron 249 millones de litros de tequila, de los cuales 136.1 millones se exportaron. El Crecimiento de la exportación durante el años 2008 fue 3.9 %, aunque es menor al promedio de crecimiento de 1989 a 2006 que fue de 8.88% anual, sigue siendo un crecimiento importante. En Jalisco el cultivo de agave representa el 60.8 % de los cultivos industriales, siendo el tercer cultivo de mayor extensión. Además de representar el 4% de toda la producción manufacturera de la entidad.

Desde 1994 hasta 2006 el tequila fue el segundo producto que mas exportó México del sector de alimentos, bebidas y tabaco, sólo por debajo de la Cerveza, esto la coloca como una de las industrias más importantes y dinámicas de México.

El campo económico de la industria tequilera está compuesto por un elevado número de empresas. Sin embargo en 2005, el 65% de la producción mayoritaria se concentraba en tan solo 4 empresas: Cuervo, Sauza, Herradura y Cazadores. La más importante de todas, Cuervo, se ubicó en 2001 como la octava compañía productora de bebidas alcohólicas en el mundo y en 2005 en la posición 264 de las 500 empresas más importantes de México [24].

En cuanto al consumo internacional de tequila, algunas marcas han sido reconocidas como bebidas de calidad, el tequila blanco Don Julio por ejemplo, que se encuentra en el top 50 of spirits del 2007 según la revista "wine enthusiast magazine" o el tequila herradura galardonado como la Destilería del Año de Wine Enthusiast en 2007 [25].

Por esta razón la venta de bebidas adulteradas se introdujo en el mercado del tequila, hasta un punto alarmante, según la PROFECO en 2011 cuatro de cada 10

botellas de licor en el mercado mexicano están adulteradas, la venta de tequila adulterado rebasa los 7 mil 200 millones de pesos. De acuerdo con datos del Consejo Regulador del Tequila, en los últimos tres años se han vendido 60 millones de litros falsos.

Debido al incremento en las ventas de tequila, la venta de bebidas adulteradas es un tema que requiere atención, diferentes estudios han sido publicados con respecto a los ingredientes del tequila [26-27], lo que permite desarrollar métodos de control de calidad y autenticidad [28-29].

Ante esta problemática, hoy por hoy, existen métodos que permiten reconocer tequilas adulterados, tales como, las técnicas quimiométricas y la espectroscopia de absorción, ambas basadas en el reconocimiento de los componentes del tequila. El objetivo de este trabajo es exponer el método: la correlación entre las respuestas fotoacústicas de dos muestras de tequila, una de ellas con reconocida calidad y la otra totalmente desconocida, para determinar la calidad y autenticidad de las muestras.

2.2 *Ventajas del método fotoacústico*

La señal fotoacústica se genera al calentar un material localmente con luz, en este caso pulsos de luz láser, la intermitencia de la luz genera incrementos locales de temperatura y por ende de presión local, resultando en una onda de presión característica, la amplitud de dicha onda depende entre otros factores de la energía óptica absorbida (en otras palabras depende aunque no directamente de la longitud de onda de la luz con la que se excita el material) y no depende de la forma del material ni de su tamaño.

Debido a lo anterior, antes de realizar las pruebas fotoacústicas tiene que seleccionarse mediante un espectro de absorción cuales son las posibles

longitudes disponibles en el laboratorio con mayor índice de absorción y asegurar la mejor resolución disponible con la mínima intensidad posible.

La prueba fotoacústica puede hacerse tanto en un litro de muestra como en unos cuantos mililitros, en un recipiente acoplado correctamente al sistema de análisis, a diferencia de otros métodos donde se requiere un contenedor de tamaño o forma específica para realizar el estudio, la única condición es que todas las señales a comparar se hagan en contenedores idénticos.

La técnica es muy barata, cuando se cuenta con el equipo apropiado (el láser tiene un costo elevado), debido a la sencillez del dispositivo experimental y puede ser fácilmente adaptada, a diferencia de otros estudios como por ejemplo, el realizado por Aguilar- Cisneros et. al. usando un “headspace solid-phase micro extraction” combinado con cromatografía de gas y espectrometría de masas para caracterizar el tequila [28], o en otros casos donde se necesita preparar la muestra a analizar, la técnica fotoacústica analiza la muestra sin mayor preparación que sacarla de la botella y como trabajo a futuro se plantea hacer el estudio sin violar la botella; no modifica ni descompone la muestra para poder obtener resultados determinantes respecto de la adulteración, a diferencia de las técnicas quimiométricas, la fotoacústica puede rescatar el material analizado sin haber cambiado en nada su estructura.

La duración del pulso que genera la señal es solamente de 5 ns en promedio, y la detección dura también sólo unas fracciones de segundo, después de eso se hace un análisis por computadora que toma un par de segundos de procesamiento de datos, para asegurar que la señal es la correcta no solamente se estudia la señal generada por un pulso, sino el promedio de 200 pulsos, aun así, resulta una prueba muy rápida de apenas un par de minutos.

En la literatura se encuentra que la técnica fotoacústica convencional, se ha empleado en el estudio para distinguir la calidad de materiales orgánicos, un

ejemplo es el trabajo realizado por Fernando Gordillo Delgado et. al. [30, 31], donde se analiza la calidad de café, la capacidad de la técnica como método de caracterización altamente sensible es posible ya que cada señal es característica tanto de las plantas de origen como del método de preparación, dando la posibilidad de servir tanto como control de calidad hasta para determinar cuándo empezar o terminar proceso de fabricación, en el caso del café se calculó la efusividad y la difusividad térmica. En el caso del tequila, el análisis es mucho más sencillo al trabajar directamente con la señal de presión (excitado con la luz) de cada material.

La mayor parte de los análisis realizados con luz para la caracterización de fluidos estudian los cambios que sufre ésta al pasar a través de ellos (polarización o absorción por ejemplo), tales cambios se ven afectados tanto por la dispersión de la luz en el material (puede contener partículas) o la opacidad. La dificultad de tener muestras puras para analizar es un problema frecuente, en cambio las técnicas fotoacústicas no son severamente afectadas por este inconveniente (tener muestras puras y transparentes) [32].

Trabajos previos en la caracterización de tequila con el objetivo de detectar si se trata de una muestra pura o adulterada son por ejemplo los realizados por Dirck W Lachenmeier [33], et al en 2005 o por Oracio C. Barbosa García [34] et al.

O. Barbosa-García et al. utilizó el espectro de absorción en el intervalo UV-vis y análisis mutivariacional, para distinguir entre tequila blanco, tequilas abocados y como método de control de calidad, estudiando el pico principal del espectro de absorción de cada tequila y los componentes principales con el mayor cambio entre muestras

Reconocieron que todos los tequilas tienen coeficientes de absorción diferentes así como un máximo característico diferente, usando análisis multivariacional reconocieron los componentes principales que permitieron organizar las muestras

en una gráfica, encontrando que al menos las muestras de dos marcas de tequila se acumulan en una área común y calcularon la elipse de confianza de los componentes principales (todas las muestras que resultan estar dentro de la elipse son de la misma marca sin descartar posibles intersecciones en elipses de confianza) dichas elipses tenían una certeza del 85%, es decir, al estudiar una muestra de tequila blanco de una marca X de la que se conoce su elipse de confianza habrá un 85% de probabilidad de que sus componentes principales estén dentro de la elipse, de la condición opuesta no se reportaron resultados (al estudiar un tequila que aparezca dentro de la elipse ¿Qué probabilidad hay de que sea de la marca X?); la probabilidad es menor cuando se trata de tequilas abocados (muestras de tequila joven o dorado), el autor señala que dicho resultado se debe a “seguramente un bajo control de calidad”.

Para reconocer el tipo de tequila estudiado únicamente se utilizó el pico principal del espectro no normalizado con una certeza del 75% para tequilas blancos y 80% para tequilas jóvenes, es decir, el 75% de las muestras de tequila blanco al ser analizados resultan en un punto dentro del área predicha por los autores, no se dice nada de la probabilidad de que un tequila cualquiera aparezca en el área destinada a tequila blanco.

En el estudio hecho por Lachemeir se utilizó nuevamente el espectro de absorción en el intervalo UV-Vis además de técnicas quimiométricas, este trabajo no pudo reconocer tequilas adulterados en una proporción de 90% tequila y 10% agua o alcohol etílico, el autor señala “los compuestos agregados no fueron en la proporción suficiente para reconocer las muestras adulteradas del conjunto”

El método fotoacústico es no invasivo y basado en la correlación cruzada como método de análisis de la señal fotoacústica, aumenta la capacidad para reconocer tequilas adulterados hasta en un 5% con alcohol de caña.

2.3 Muestras de tequila.

Estudiamos la respuesta fotoacústica de tequila blanco, ya que éste no puede ser abocado, y es fácil de conseguir en las tiendas. Se utilizaron 12 muestras de tequila blanco compradas en distintas tiendas a lo largo de la Ciudad de México, no todas las botellas contaban con el sello de garantía y tampoco con la leyenda 100% agave, además de tener 4 de ellas precios menores a los 160 pesos y ser marcas sin reconocimiento nacional o internacional, 4 fueron de marcas reconocidas por su calidad compradas en distintos centros comerciales y otras 4 muestras más fueron compradas en licorerías aleatorias, 4 muestras más fueron conseguidas de una reserva personal, siendo un total de 12 muestras de tequilas.

Para realizar el análisis solamente fue necesario utilizar una pequeña cantidad de muestra, unos cuantos mililitros; el tequila se colocó en una pipa de cuarzo acoplada a un micrófono PZT, que conectado a un osciloscopio registraba la señal mecánica producida por el efecto fotoacústico.

Se obtuvieron varias señales de cada muestra, no solamente de manera sucesiva, sino dejando reposar la muestra mientras se excitaba con el láser o se detenía el pulso, así al compararlas se aseguraba la estabilidad del material durante y después del análisis, todas las correlaciones de las señales del mismo material tenían correlaciones superiores a 0.95, aun cuando una porción del tequila se había evaporado.

2.4 Objetivos

Mostrar la viabilidad de la técnica fotoacústica para caracterizar líquidos no opacos, como es el Tequila, rescatando algunas conveniencias del análisis, en esta tesis se utilizó la caracterización fotoacústica para cuatro fines diferentes.

- a) Verificar que el método no modifica la muestra. Prueba de estabilidad: al correlacionar la señal fotoacústica de una misma muestra pero obtenidas una dos minutos después de la otra se verifica que la técnica no modifica la muestra.
- b) Mostrar que el análisis de señales fotoacústicas se puede usar para establecer un método para determinar si una muestra de tequila cumple con los estándares de producción de una marca determinada, comparando las señales fotoacústicas de muestras de la misma marca.
- c) Mostrar que el análisis de señales fotoacústicas se puede inducir un método para comparar la calidad de dos muestras aunque a priori no se puede determinar que muestra es mejor, comparando las señales fotoacústicas de varias muestras de distintas calidades y marcas.
- d) Mostrar que con el análisis de señales fotoacústicas se puede determinar si una muestra fue adulterada: comparando las señales fotoacústicas de un tequila blanco (elegido de entre los tequilas de prestigio) y muestras del mismo tequila adulterado con porcentajes controlados con alcohol de caña.

III CONCEPTOS FUNDAMENTALES

Las señales acústicas en fluidos ideales están determinadas por las propiedades termodinámicas y mecánicas del material, en un sistema forzado deben tomarse en cuenta además las características de la fuerza externa que se ejerce en el material, pues éstas modifican la respuesta natural del material, en este capítulo se presentan los fundamentos mínimos necesarios que se utilizaron en esta tesis.

El primer subtema es una descripción de la ecuación de onda propia para un fluido, primero un fluido infinito (sus fronteras están mucho más separadas que las longitudes de onda presentes en la vibración) y posteriormente cuando el fluido está confinado en un recipiente finito; Además de la aparición de longitudes de onda características del recipiente y cómo determinarlas, y cómo esto provoca que la frontera sea justamente donde más varía la presión cuando el líquido oscila confinado, es debido a este fenómeno que es importante, para el alcance de esta tesis, que el contenedor en que se realizaron las pruebas fuera siempre el mismo para cada análisis (calidad, prueba de adulteración y estabilidad del análisis).

Todas las señales fueron comparadas calculando la correlación que existe entre ellas, pues es el método más práctico y con la precisión requerida entre los disponibles, por ejemplo: la transformada de Fourier (determinar la posición de las frecuencias más representativas, picos más altos), el tiempo de arribo, RMS, etc.; El análisis de correlación depende únicamente de la señal y no de cambios de fase u otras propiedades de las señales, además de reducir significativamente el ruido aleatorio de las señales.

En el segundo subtema se estudia el análisis de correlación, ¿en qué consiste?, primero para una distribución discreta bivalente y posteriormente para señales dependientes del tiempo. Interpreta su uso como método para comparar la forma de las señales, pues como se dijo en la introducción el medio por el cual se

determina si un tequila fue o no adulterado es por el cambio de la señal fotoacústica.

El tercer subtema presenta una descripción fenomenológica de la generación de señales fotoacústicas, descrita por Patel y Tam, que es el modelo usado en este trabajo.

3.1 Ondas en fluidos.

La siguiente información se encuentra en el libro: Landau y Lifchitz, *Física teórica: Mecánica de Fluidos* [35]

3.1.1 Ondas

Se denomina onda sonora a un movimiento oscilatorio de pequeña amplitud en un fluido compresible, produciendo en todo punto compresiones y expansiones o las disminuciones locales de densidad.

La ecuación de Euler para un fluido tiene la forma $\frac{\partial v}{\partial t} + (v \cdot \nabla)v = -\frac{\text{grad } p}{\rho} + g$, en un campo gravitacional, puesto que las oscilaciones son pequeñas, la velocidad es también pequeña, de modo que el término $(v \cdot \text{grad})v$ puede despreciarse, además la densidad y la presión son prácticamente constantes.

Despreciando cantidades de segundo orden, las ecuaciones de Euler y continuidad toman la forma siguiente:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla(p) \dots \dots \dots (3.1.1.01),$$

$$\frac{\partial \rho'}{\partial t} + \rho_0 \nabla^2 v = 0 \dots \dots \dots (3.1.1.02)$$

Donde los términos primados y v , son variaciones de primer orden.

Recordando que:

a) la onda en un fluido ideal es adiabática y usando la relación entre presión y densidad

$$p' = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho_0} \right)_s \rho' \dots \dots \dots (3.1.1.03)$$

sustituyendo en 3.1.1.02;

$$\frac{\partial p'}{\partial t} + \rho_0 \left(\frac{\partial p}{\partial \rho_0} \right)_s \nabla^2 v = 0 \dots \dots \dots (3.1.1.04)$$

b) la onda se propaga en un fluido potencial, entonces $v = \text{grad}\phi$, de la ecuación 3.1.1.02

$$p' = -\rho \frac{\partial \phi}{\partial t} \dots \dots \dots (3.1.1.05)$$

Sustituyendo en 3.1.1.04 se llega a la ecuación de onda para el potencial del flujo

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} - \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho_0} \right)_s} \Delta \phi = 0 \dots \dots \dots (3.1.1.06)$$

La velocidad en función de la compresibilidad adiabática se relaciona con la compresibilidad isotérmica a través de la fórmula termodinámica

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s = \left(\frac{c_p}{c_v} \right) \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T.$$

Para demostrar que las componentes de la velocidad cumplen la ecuación de onda, solo hay que calcular el gradiente, la presión se deriva respecto al tiempo, si la presión cumple la ecuación de onda, la densidad también la cumple.

Si se considera que la perturbación sólo se lleva a cabo en una dirección, que es una característica de una onda plana, entonces el potencial tiene la forma:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - \left(\frac{1}{c^2}\right) \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = 0 \dots \dots \dots (3.1.1.07)$$

Con solución:

$$\phi = f_1(x - ct) + f_2(x + ct) \dots \dots \dots (3.1.1.08)$$

La solución para las magnitudes: p' , ρ' , v ; tiene la misma forma que la solución del potencial, la constante c se le denomina velocidad del sonido en el medio y el sentido en que viaja la onda queda determinado por el signo anterior a ct en el argumento, negativo indica una onda propagándose en el sentido positivo de x y positivo propagación en el sentido negativo.

La velocidad es el gradiente del potencial, considerando la velocidad respecto al eje x , es la derivada parcial, la cual está relacionada con la densidad y la presión como sigue:

$$v = \frac{\partial \phi}{\partial x} f'(x - ct) \dots \dots \dots (3.1.1.09)$$

$$p' = -\rho \frac{\partial \phi}{\partial t} = \rho c f'(x - ct) \dots \dots \dots (3.1.1.10)$$

Comparando las dos expresiones anteriores:

$$v = \frac{p'}{\rho c} \dots \dots \dots (3.1.1.11)$$

De 3.1.1.03:

$$v = \frac{cp'}{\rho} \dots \dots \dots (3.1.1.12)$$

Cuando se trata de ondas monocromáticas, se describen usualmente usando notación compleja, por ejemplo, en el caso del potencial del flujo:

$$\phi = \text{re}[\phi_0(x, y, z)e^{-i\omega t}] \dots \dots \dots (3.1.1.13)$$

Donde ϕ_0 satisface la ecuación:

$$\nabla^2 \phi_0 = (\omega^2/c^2)\phi_0 \dots \dots \dots (3.1.1.14)$$

Donde ω es la frecuencia de la onda. En general una onda monocromática plana que viaja en dirección hacia los valores positivos de x se escribe como:

$$\phi = \Re e(A \exp[-i\omega(t - x/c)]) \dots \dots \dots (3.1.1.15)$$

donde la constante compleja de amplitudes $A = ae^{i\alpha}$, donde "a" es la amplitud de onda y α la fase y ambas son constantes, entonces:

$$\phi = a \cos(\omega x/c - \omega t + \alpha) \dots \dots \dots (3.1.1.16)$$

Sea un vector en la dirección de propagación (vector de onda) $\vec{k} = (\omega/c)\vec{n}$, el potencial queda como:

$$\phi = \Re e(A \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)]) \dots \dots \dots (3.1.1.17)$$

En general toda onda se puede escribir como la superposición de ondas monocromáticas, con distintas amplitudes y frecuencias, en el caso discreto se llama serie de Fourier y en el continuo integral de Fourier (resolución espectral), y los coeficientes asociados a cada frecuencia son componentes de Fourier de la onda.

3.1.2 Vibraciones características.

Cuando el líquido vibrante está dentro de un recipiente finito no todas las frecuencias van a tener las mismas propiedades al propagarse.

Esto no se debe a un cambio en la ecuación de onda, sino en las condiciones de frontera, las vibraciones características solamente se toman en cuenta cuando son vibraciones libres, es decir, cuando no existe una fuerza externa que fuerce el sistema, en caso contrario se denominan vibraciones forzadas.

Al establecer las condiciones de frontera, no todas las soluciones de la ecuación de onda son correctas, solamente unas cuantas frecuencias definidas ω pueden ser solución, a dichas soluciones se les llama *frecuencias características* del fluido en el recipiente, dichas frecuencias dependen del tamaño y forma del recipiente, y existe un número infinito de ellas, para hallarlas es necesario examinar las ecuaciones de movimiento con las condiciones de frontera impuestas.

En general el orden de magnitud de las frecuencias características puede obtenerse dimensionalmente, analizando una dimensión lineal del recipiente l . Entonces la primer longitud de onda debe ser del orden de l .

$$\lambda_1 \sim l, \quad \omega_1 \sim \frac{c}{l} \dots \dots \dots (3.2.1.01)$$

Para comprobar dicho comportamiento se considera una solución de la ecuación para el potencial de velocidades que sea periódica en el tiempo $\Delta\phi_0(x, y, z)e^{-i\omega t}$, que satisface:

$$\Delta\phi_0 + \left(\frac{\omega^2}{c^2}\right)\phi_0 = 0 \dots \dots \dots (3.2.1.02)$$

En particular tiene como solución una onda dependiente del tiempo:

$$\phi = cte * \exp[i(k \cdot r - \omega t)] \dots \dots \dots (3.2.1.03)$$

Pero, en un medio de volumen finito, no pueden existir soluciones complejas en general, en otras palabras, la solución para el potencial es una función real. Pero según la ecuación de movimiento, son soluciones, tanto la solución como su conjugada (ϕ_0, ϕ_0^*) , debido a la unicidad de las soluciones con condiciones, entonces $\phi_0^* = cte\phi_0$ por lo tanto $\phi_0 = f(x, y, z)e^{-i\alpha}$.

$$\phi = f(x, y, z) \cos(\omega t + \alpha) \dots \dots \dots (3.2.1.04)$$

Es decir el potencial es producto de las funciones coordenadas por una función periódica en el tiempo.

Esta no es una onda viajera, sino una onda estacionaria, en otras palabras, las ondas características son ondas estacionarias.

Considerando una onda plana estacionaria en la que todas las magnitudes son funciones exclusivas de una coordenada y el tiempo; entonces:

$$\phi = a \cos(\omega t + \alpha) a \cos\left(\omega \frac{x}{c} + \beta\right) \dots (3.2.1.05)$$

Eligiendo correctamente el origen de x y t:

$$\phi = a \cos(\omega t) a \cos\left(\omega \frac{x}{c}\right) \dots \dots \dots (3.2.1.06)$$

Para velocidad y presión tenemos:

$$v = \frac{\partial \phi}{\partial x} = -\left(\frac{a\omega}{c}\right) \cos(\omega t) \text{sen}\left(\frac{\omega x}{c}\right) \dots \dots (3.2.1.07)$$

$$p' = -\rho \frac{\partial \phi}{\partial t} = \rho \omega \text{sen}(\omega t) \cos\left(\frac{\omega x}{c}\right) \dots \dots (3.2.1.08)$$

Note que en los puntos $x=0, \frac{\pi c}{\omega}, \frac{2\pi c}{\omega}, \dots$, difieren entre si media longitud de onda y se denominan nodos, para estos puntos la velocidad es 0, entre ellos se

encuentran los antinodos, la presión tiene nodos en posiciones inversas a la velocidad.

En el caso de este experimento esta es la razón por la que las vibraciones características si intervienen en el experimento, es decir, la señal fotoacústica depende del recipiente.

3.2 Función de correlación cruzada.

La información siguiente se encuentra en los textos señalados en la sección de fuentes con los números [36], [37] y [38]

3.2.1 Correlación distribución bivariante

Una *distribución bivariante* es un conjunto de pares coordinados, sin necesidad de que exista una relación entre los elementos de cada par, por ejemplo, el conjunto de pares ordenados donde la abscisa corresponde al peso y la ordenada a la altura de una población de alumnos; *Correlación* es grado de dependencia que existe entre dos distribuciones; De este modo, la correlación de una distribución bivariante es el grado de dependencia que existe entre los elementos del conjunto de pares coordinados.

En el caso particular en que todo par de valores de una distribución bivariante pertenezca a la *curva de regresión* (curva de comportamiento promedio, por ejemplo la recta que mejor ajusta en una “regresión” lineal) se dice que hay *correlación perfecta*; Se dice que la correlación es imperfecta si cada par de valores sólo satisface la ecuación de la curva de regresión de modo aproximado, en este caso la correlación se cuantificará por medio de los *coeficientes de correlación*.

Se define *correlación positiva o directa* cuando la curva de regresión es creciente y de *correlación negativa o inversa* cuando es decreciente.

3.2.1.1 Cuantificar el coeficiente de correlación.

Suponga un conjunto A de n pares coordenados $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_i, y_i), \dots, (x_n, y_n)$; Sea \bar{x} la media de los valores x , análogamente \bar{y} es la media de los valores y, la posición (\bar{x}, \bar{y}) se conoce como *centro de gravedad*.

En general si la curva de regresión está determinada por la función $X(Y)$, donde Y es el conjunto de los posibles valores y_i , la forma básica de saber cuánto se ajusta la distribución de puntos a la curva de regresión es calculando la varianza de los residuos:

$$S_{xy}^2 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^q (y_j - X(y_j))^2 n_j \dots \dots \dots (3.2.1.1.01)$$

Donde S_{xy} es la varianza de la curva de X con respecto a Y, N el número de pares de datos, q el número de valores diferentes de Y, y_j el j-ésimo valor de Y, y n_j el número de ocasiones que Y toma el valor y_j .

Note que la varianza S_{xy} , calculada a partir de la ecuación 3.2.1.1.01 valdrá 0 si todos los datos se ajustan a la curva de regresión y será creciente conforme menor sea el ajuste, además mientras menor sea la relación entre las variables, mayor es el coeficiente de varianza. El que la varianza sea un valor no acotado se resuelve dividiendo la varianza residual por la varianza con respecto al valor medio de Y y restando el valor a 1, a este índice se le llama coeficiente de determinación, la raíz cuadrada de este coeficiente se le llama *coeficiente de correlación general de Pearson* representado por R.

$$R = \sqrt{1 - \frac{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^q (y_j - X(y_j))^2 n_j}{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^q (y_j - \bar{y})^2 n_j}} \dots \dots \dots (3.2.1.1.02)$$

De la ecuación 3.2.1.1.02 se tiene que al ser las varianzas siempre positivas el valor de R está acotado: $-1 \leq R \leq 1$; Si la distribución se ajusta a la curva de regresión, una correlación casi perfecta, la varianza es aproximadamente 0: $S_{xy} \sim 0$, en consecuencia, mientras mayor sea la correlación R tiende a uno: $|R| \approx 1$; En cuanto a la correlación perfecta, si $R = 1$ las variables varían en el mismo sentido *correlación positiva perfecta*, si $R = -1$ las variables varían en sentido opuesto *correlación negativa perfecta*. Si $R = 0$, las varianzas son iguales, ya que la relación X con Y no aportan ninguna explicación sobre X, se dice que *no hay correlación* o son *variables incorrelacionadas*.

Otro tipo de coeficiente de correlación es el coeficiente de *correlación lineal de Pearson*: r , y se calcula mediante el siguiente algoritmo:

$$r = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\{[\sum_i (x_i - \bar{x})^2][\sum_i (y_i - \bar{y})^2]\}^{1/2}} \dots \dots \dots (3.2.1.1.03)$$

Este coeficiente r cumple con todas las características de R, este coeficiente es simétrico, es decir, que es invariante al calcular la relación X sobre Y o Y sobre X, si se aplica un cambio de variable: $X' = aX + b$ ó $Y' = cY + d$, el coeficiente de correlación lineal permanece invariante, no depende ni de la escala ni de un cambio de origen, es un valor adimensional, el hecho que dos variables sean no correlacionadas ($r = 0$) no significa que no pueda haber otro tipo de dependencia.

Es común que aunque varios puntos se desvíen de la mejor línea recta (calculada con el método de mínimos cuadrados) se puede tener un valor de correlación muy alto, cercano a 1. En tales casos el numerador y el denominador en la Ecuación 3.2.1.1.03, son aproximadamente iguales. Es entonces muy importante realizar el cálculo con un número apropiado de cifras significativas. Cuando se utilizan computadoras para determinar r , es necesario asegurar que proporcionen cifras suficientes.

Los coeficientes de correlación pueden ser mal interpretados; en la figura 3.2.1.01 se muestran dos curvas, la figura a) tiene alta correlación ($r=1$) a pesar de tratarse de una curva claramente (no una recta), es necesario saber cuál es la forma de la curva antes de calcular la correlación, pues se puede deducir erróneamente un carácter lineal sin que éste exista necesariamente. La figura b) de la figura 3.2.1.01 es obvio que $r = 0$, aunque los valores estén relacionados, pero no lo estén linealmente.

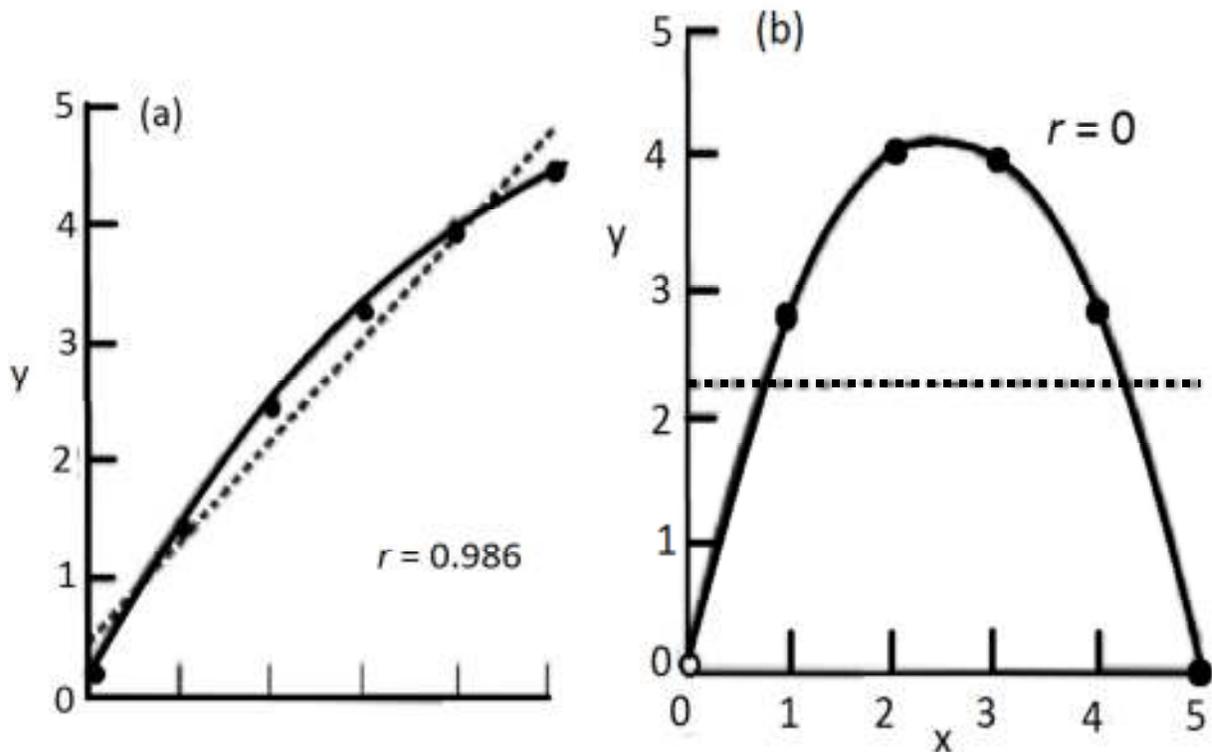


Figura 3.2.1.01. Curvas generadas por diferentes distribuciones no lineales, sin embargo los valores de correlación pueden ser fácilmente mal interpretados, la correlación de la figura a) es 1 y para la curva de la figura b) tiene un valor de 0.

No debe perderse de vista que sin importar que $r \sim 1$, no significa que una de las variables dependa de la otra, la correlación sólo da una medida de la covariación entre ambas variables.

3.2.2 Correlación de funciones dependientes del tiempo.

Como en el caso de las distribuciones el método de correlación es un método muy recurrido para comparar la forma, obtener características o relaciones entre una o dos señales, cuando se calcula la correlación de una sola señal se dice que se utilizó la función de auto correlación, cuando se calcula la correlación de dos señales se utilizó la función de correlación cruzada.

El algoritmo de correlación cruzada de dos señales discretas: $x_1(n)$, $x_2(n)$, es:

$$r_{12}(j) = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} x_1(n)x_2(n-j) \dots \dots \dots (3.2.2.01)$$

$$r_{21}(-j) = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} x_2(n)x_1(n-j) \dots \dots \dots (3.2.2.02)$$

Donde N es el número de datos y j es el retraso (número de datos a partir del cual la señal 2 se va a comenzar a comparar)

Note que: a) esta serie de correlación tiene tantos puntos diferentes como datos en las señales, pues a partir de éstos se comenzará a repetir, b) si se considera la correlación únicamente cuando $j=0$ y se tienen dos señales iguales pero desfasadas media fase, entonces la correlación será 0. Esta última es la razón por la que se introduce el valor de retraso j y además se elige el máximo de los valores reales de correlación.

En el caso continuo se sustituye la suma por una integral, y las variables discretas por continuas.

$$r_{12} = \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} \frac{1}{T} x_1(t)x_2(t-\tau)dt \dots \dots \dots (3.2.2.03)$$

Donde T es el periodo de las señales y es conocido o determinable para señales simples.

Una característica importante en la correlación de dos funciones discretas es que ésta no dependa de un factor de escala, en el caso de las señales ondulatorias, la correlación debe ser independiente de la energía, es decir, la correlación entre x_1 y x_2 debe ser igual a la correlación entre βx_1 y αx_2 , además debe de ser una función acotada $|r| \leq 1$; por esto se debe corregir el algoritmo de correlación con el factor de energía:

$$F_{12} = \frac{1}{N} \left[\left(\sum_{n=0}^{N-1} x_1^2(n) \right) \left(\sum_{n=0}^{N-1} x_2^2(n) \right) \right]^{1/2} \dots \dots \dots (3.2.2.04)$$

Se define el coeficiente de correlación cruzada para señales discretas como:

$$\rho_{12}(j) = \frac{r_{12}(j)}{F_{12}} \dots \dots \dots (3.2.2.05)$$

De esta forma el coeficiente de auto correlación está dada por r_{11} , que corresponde a la energía del sistema, además si $r_{11} = 0$, la señal se compone únicamente de ruido.

En esta tesis se estudiaron las señales a partir del cálculo del coeficiente de correlación cruzada entre las señales fotoacústicas de varias muestras de tequila, reconociendo el parecido entre cada una de las muestras y en dado caso si la muestra fue adulterada (con alcohol de caña).

3.3 Efecto fotoacústico

El fenómeno consiste básicamente en una onda de presión provocada por el incremento local de temperatura debido a la absorción de radiación electromagnética, *figura 3.3.01*, desde el punto de vista fenomenológico es obvio que la intensidad de la señal generada depende de la intensidad de la luz incidente, cuánto mayor sea la cantidad de energía convertida en calor, más intensa será la señal.

De acuerdo con la nomenclatura física y el equipo instrumental usado comúnmente, los análisis fotoacústicos se pueden separar en: medidas hechas en gas y aerosoles, aplicaciones en líquidos y materia blanda, y medidas en sólidos.

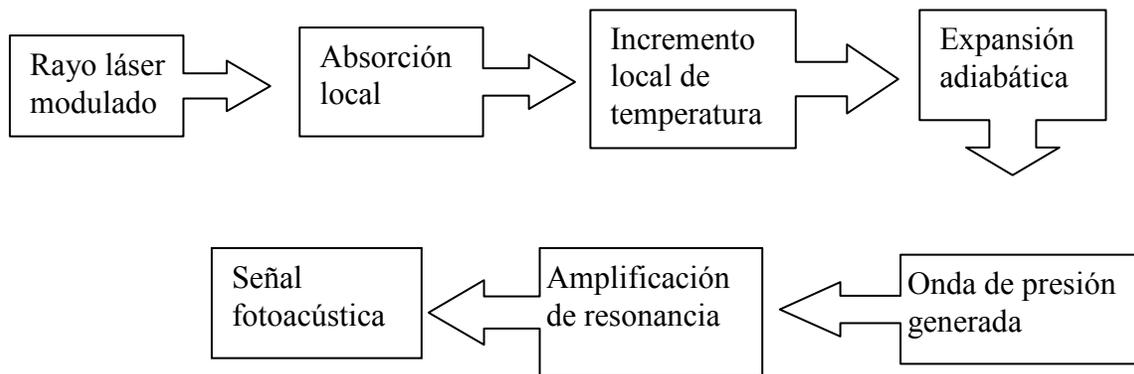


Figura 3.3.01 Esquema: cómo se origina la señal fotoacústica

Cerca del 10% de las publicaciones recientes analizan líquidos, el primer reporte publicado de esta técnica fue de 1979 y es de la autoría de A. C. Tam; aunque generalmente se hace en líquidos medianamente opacos, los dispositivos han sido usados por ejemplo, para medir la velocidad del sonido en líquidos [39].

Hay dos formas comunes de excitar la muestra, la primera es con luz modulada y la segunda con luz pulsada, la descripción fenomenológica que se muestra en esta tesis considera una fuente de luz pulsada.

El pulso de luz provoca una onda termoelástica en un ancho de banda, la onda de presión se propaga en el medio a la velocidad del sonido en el material, el pulso láser será considerado corto si es más breve que el tiempo de relajación del material, condición conocida como “stress confinement”.

El fenómeno fotoacústico de láser pulsado (pulso del orden de ns) se basa también en la energía absorbida por el material, que es simplemente la diferencia entre la energía incidente E_0 y la transmitida E_t ; si μ_a es el coeficiente de absorción, E_0 la energía incidente y l el ancho del objeto, entonces:

$$E_t = E_0 e^{-\mu_a l} \dots \dots \dots (3.3.01)$$

$$E_a = E_0 (1 - e^{-\mu_a l}) \dots \dots \dots (3.3.02)$$

Para el caso de líquidos transparentes $\mu_a l < 0.1$ [32], la serie de Taylor de la exponencial se puede aproximar al comportamiento lineal, siempre que se desprecien términos de segundo orden:

$$E_a = E_0 \mu_a l \dots \dots \dots (3.3.03)$$

Al considerar que la energía absorbida distribuida uniformemente a lo largo del material iluminado es transformada mayoritariamente en calor, para un fluido, la onda adiabática caracterizada por Δp “presión fotoacústica” y está descrita por la ecuación

$$p_0 = \frac{\beta c^2}{C_p} \mu_a E_0 = \Gamma A \dots \dots \dots (3.3.04)$$

Donde β es el coeficiente de expansión isobárico, c es la velocidad del sonido, C_p es el calor específico, μ_a es el coeficiente de absorción, A es el depósito local de energía, es decir, $A = \mu_a E_0$ y $\Gamma = \beta c^2 / C_p$ es conocido como el coeficiente de Grüneisen [39].

La forma de la señal depende de la forma del pulso y de la absorción, si se trata de un haz colimado en un material con baja absorción las ondas serán cilíndricas, si es un haz enfocado serán esféricas, pueden ser mixtas y difícilmente serán planas [32]

La señal fotoacústica que se detecta tiene un retraso, dicho retraso depende de la distancia d entre el punto donde se genera la onda y el detector, generalmente un piezoeléctrico acoplado al recipiente donde se encuentra la muestra:

$$t = \frac{d}{c} \dots \dots \dots (3.3.05)$$

La intensidad de la señal detectada es atenuada por la impedancia Z , de tal forma que la presión detectada p_t :

$$p_t = p_0 \frac{2Z_2}{Z_1 - Z_2} \dots \dots \dots (3.3.06)$$

Debido al ancho de banda restringido de los micrófonos, los sensores cerámicos piezoeléctricos son los más apropiados para el estudio de la SF, por su alta sensibilidad, estabilidad mecánica y su baja reactividad.

La señal fotoacústica para las condiciones antes dichas, bajo índice de absorción, rápida conversión de la luz en calor, pulso corto y haz colimado, fue descrita fenomenológicamente por Patel y Tam, dicha descripción se encuentra en la referencia [11].

En la Figura 3.3.01 se muestra una representación de la zona excitada por el pulso láser, como un cilindro homogéneo, donde R_s y R_f son los radios de la zona iluminada para un haz láser concentrado y el otro expandido respectivamente.

Sea:

τ_l = ancho temporal del pulso láser

E_0 = energía del pulso láser (energía de excitación)

r = distancia al punto de observación.

τ_{NR} = tiempo de relajación no radiativa

τ_a = tiempo que tarda la onda acústica en atravesar el cilindro iluminado.

δ = eficiencia de los procesos no radiativos (eficiencia calórica)

v_a = velocidad del sonido en el medio.

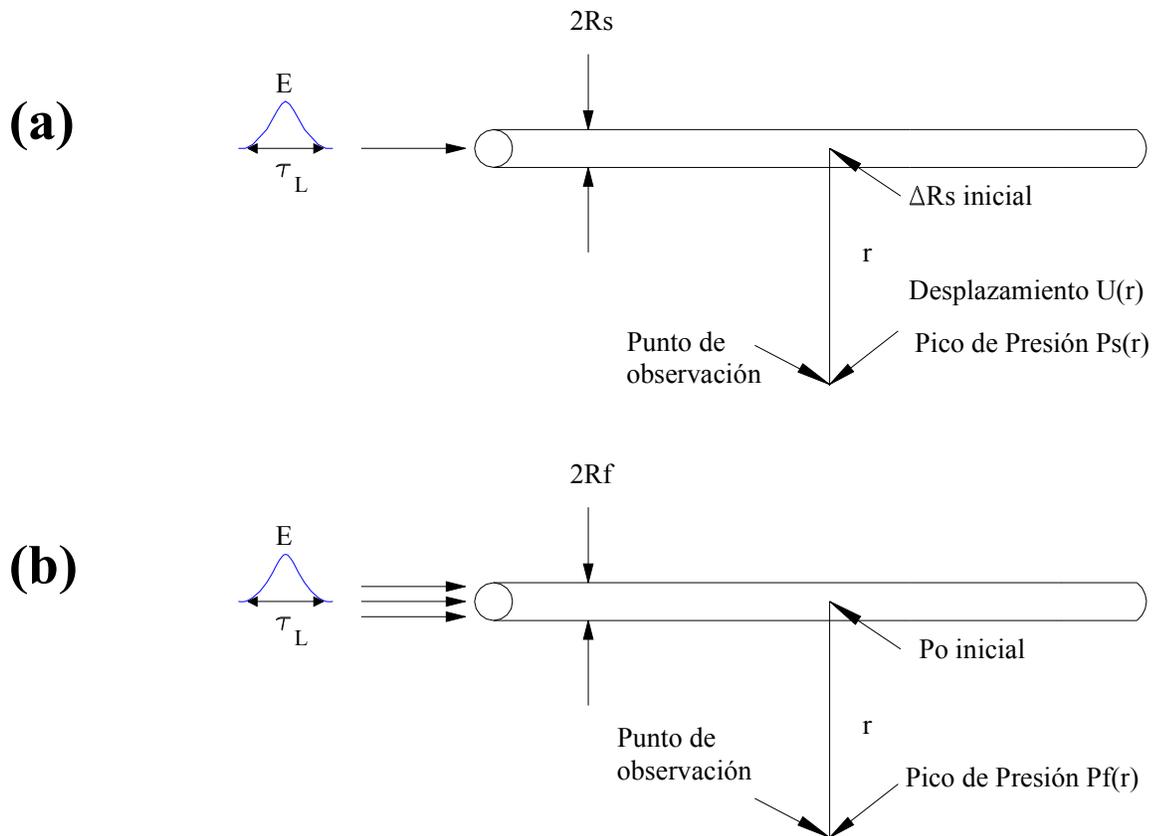


Figura 3.3.01. Zona excitada por el pulso láser para un medio débilmente absorbente e infinito. a) Radio del haz del láser, $R_s < v_a \tau_l$, b) radio del haz, $R_f > v_a \tau_l$.

Reescribiendo las consideraciones teóricas:

- a) El pulso es más breve que el tiempo que tarda el material en relajarse mecánicamente: $\tau_L \gg \tau_{NR}$
- b) El pulso es más breve que el tiempo necesario para que la onda acústica se propague: $\tau_L \gg \tau_a = 2 R_s / v_a$
- c) Condición de sensibilidad del detector, en este experimento se usó una cerámica piezoeléctrica PZT $\tau_L \gg \tau_{PZT}$, con τ_{PZT} = tiempo de respuesta del sensor piezoeléctrico.

La energía absorbida se transforma en parte en energía térmica, utilizando la ecuación 3.3.03, la energía de desexcitación térmica será:

$$E_T = \delta E_a = \delta E_0 \mu_a l \dots \dots \dots (3.3.07)$$

Para los materiales de estudio, se supone que la longitud de difusión térmica es despreciable, comparada con las dimensiones la zona excitada (transversalmente) d :

$d \gg$ Longitud de difusión térmica

El aumento de temperatura ΔT en la zona irradiada puede calcularse en función del calor específico a presión constante c_p como:

$$E_T = \rho V_1 c_p \Delta T \dots \dots \dots (3.3.08)$$

V_1 volumen irradiado (o fuente de calor)

$$\Rightarrow V_1 = \pi R_x^2 l \dots \dots \dots (3.3.09)$$

ρ = la densidad promedio

$R_x = V_a \tau_L$ (el radio R_s expandido)

Sustituyendo en 3.3.08 y despejando el cambio de temperatura:

$$\Delta T = \frac{\delta E_0 \mu_a l}{\rho V_1 c_p} \dots \dots \dots (3.3.10)$$

Si la expansión es adiabática e isobárica, entonces el cambio de volumen de la región excitada corresponde a un cambio de radio de la misma:

$$\Delta V_1 = \beta V_1 \Delta T \dots \dots \dots (3.3.11)$$

$$\pi [(R_x + \Delta R_x)^2 - R_x^2] l = \beta V_1 \Delta T \dots \dots \dots (3.3.12)$$

Sí $\Delta R_x \ll R_x$ de la ecuación 3.3.12 y despreciando términos de segundo orden se llega a:

$$\Delta R \approx \frac{R \beta \Delta T}{2\pi l} \dots \dots \dots (3.3.13)$$

Sustituyendo 3.3.10 en 3.3.13

$$\Delta R = \frac{R \beta \delta E_0 \mu_a l}{2\pi l \rho V_a \tau_L c_p} \dots \dots \dots (3.3.14)$$

Esta expansión, ecuación 3.3.14, origina la onda de presión que viaja radialmente fuera del cilindro iluminado a la velocidad del sonido, onda fotoacústica en función del desplazamiento

En cuanto al desplazamiento, sí r es la distancia entre el punto de observación y la fuente y $r \ll l$, entonces el desplazamiento acústico (U_s) en el punto de observación variará como $r^{-1/2}$, por conservación de energía acústica:

$$U_s(r) = \Delta R \left(\frac{R}{r}\right)^{1/2} = \frac{\beta \delta E_0 \mu_a l}{2\pi l c_p \rho (V_a \tau_L r)^{1/2}} \dots \dots \dots (3.3.15)$$

La onda de presión $P_s(r)$ en la posición r se relaciona con el desplazamiento acústico por:

$$P_s \approx \frac{V_a \rho U_s(r)}{\tau_L} \dots \dots \dots (3.3.16)$$

Sustituyendo 3.3.16 en 3.3.15

$$P_s(r) \approx \frac{V_a^2 \beta \delta E_0 \mu_a}{2\pi c_p (V_a \tau_L)^{3/2} r^{1/2}} \dots \dots \dots (3.3.17)$$

P_s es la amplitud de la señal fotoacústica observada en un punto r , otra forma de escribir esta onda de presión transitoria es con la ecuación

$$P_s = cons \frac{\beta v^2}{C_p} E_0 \mu_a \dots \dots \dots (3.3.18)$$

IV DISEÑO EXPERIMENTAL

Algunos estudios se han realizado, tanto para tratar de establecer métodos de control de calidad hasta determinar cuándo un producto fue adulterado. Tales métodos constan de un arreglo experimental algunas veces restrictivo, por ejemplo, para obtener la espectroscopia de absorción la muestra debe colocarse en un recipiente específico para el espectrómetro.

Con el fin de cumplir los objetivos dichos en el párrafo anterior se utilizó un diseño experimental simple y que además ofrece una gran rapidez en el análisis. En el presente apartado se describirá el diseño experimental utilizado en esta tesis, señalando algunos aspectos técnicos.

4.1 Dispositivo Experimental

La figura 4.1.01, muestra un esquema del diseño experimental empleado para generar y detectar la señal fotoacústica:

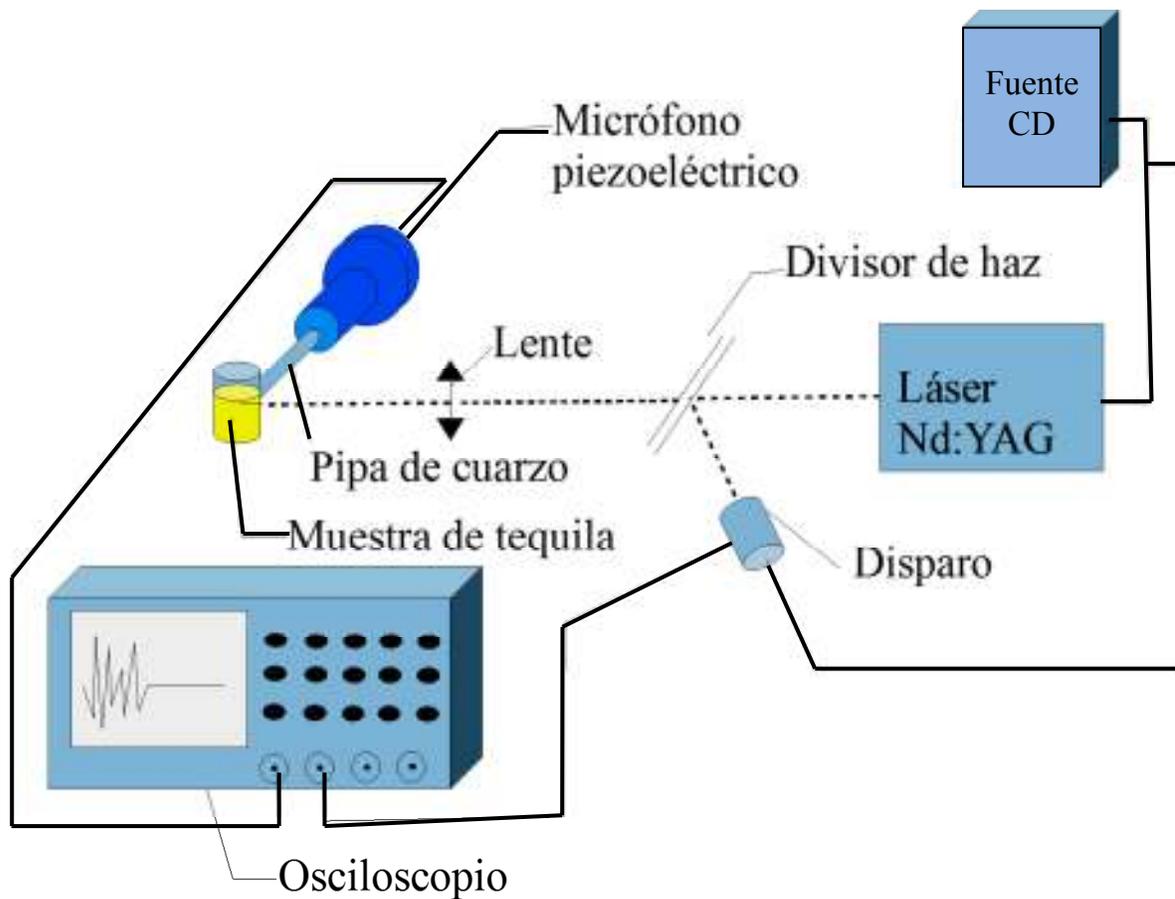


Figure 4.1.01 Diseño experimental: El haz láser producido por un láser pulsado Nd:YAG fue dividido en dos rayos usando un porta objetos de vidrio (5) un rayo es el reflejado y otro el transmitido, el rayo reflejado fue usado como señal desencadenante por el osciloscopio (7), detectado por un foto-diodo (6), el rayo transmitido fue usado para excitar muestra de tequila (2) contenida en una pipa de cuarzo (1), la pipa fue acoplada directamente a la carcasa de un transductor piezoeléctrico PZT (4), la variación de voltaje producida por la señal acústica en el PZT fue detectada por el osciloscopio. Debido a la baja amplitud de la señal el rayo transmitido fue concentrado con una lente positiva (6) teniendo cuidado en que el foco no estuviese directamente sobre la muestra.

La muestra de tequila (2) fue excitada con luz láser producida por un Láser pulsado Nd:YAG "Modelo Minilite II", la longitud de onda de la luz fue de 335 nm, la longitud temporal de pulso fue de 7 ns y la frecuencia de repetición del pulso de 10Hz. La muestra se colocó en una pipa de cuarzo (1) la pipa fue acoplada en el lado opuesto a la muestra utilizando pegamento comercial, kola loca, directamente a la carcasa cilíndrica del transductor piezoeléctrico PZT (4), la frecuencia de resonancia de la cerámica piezoeléctrica es de 500 KHz.

El detector (piezoeléctrico) generó una señal de bajo voltaje a partir de la onda fotoacústica, dicha variación fue graficada por un osciloscopio digital "TEKTRONIC TDS5054B" (7) a 500 MHz, la gráfica de voltaje es la señal fotoacústica analizada, para mejorar la amplitud de la señal se uso un lente (3) cuyo foco estaba fuera de la muestra.

Se usó un pulso como desencadenante del osciloscopio al mismo tiempo que la señal fotoacústica era generada, para garantizarlo, el rayo generado por el Láser pulsado fue dividido en 2 rayos utilizando un portaobjetos de vidrio (5), el rayo reflejado fue el pulso desencadenante detectado por un fotodiodo (6) de marca Thorlabs Inc. modelo 201/579-7227 con un tiempo de respuesta <1 ns y el rayo transmitido fue usado como fuente de excitación.

4.2 Longitud de onda del Láser.

Como se mencionó en el capítulo anterior, los análisis fotoacústicos por láser pulsado no requieren de una gran absorción luminosa, de hecho una de las condiciones en la descripción de Patel y Tam es la baja absorción; pero la respuesta fotoacústica sí es proporcional a la cantidad de energía absorbida que se transforma en calor.

Por tal razón es necesario estudiar los coeficientes de absorción de los materiales antes de elegir que longitud de onda se debe utilizar para excitar al material.

4.2.1 Coeficientes de absorción

La siguiente información fue consultada en las fuentes: [40], [41] y [42].

La distancia entre átomos en los distintos materiales en fase líquida es relativamente estable en comparación con los gases. En general un átomo aislado absorbería luz únicamente en frecuencias bien determinadas y reemitiría la luz en todas las direcciones, formando bandas características para cada átomo, pero cuando se trata de un número considerablemente mayor de átomos, del orden de 10^{22} , las cosas son muy diferentes, aparecen otro tipo de posibles estados de energía, además de nuevos grados de libertad, la molécula puede vibrar en un intervalo mucho mayor de frecuencias que las que absorben los electrones, o puede rotar cubriendo un intervalo de frecuencias aún mayor.

Dependiendo de la frecuencia de la luz incidente y la distancia interatómica el comportamiento de la luz será de un modo u otro, si los átomos están separados a una distancia mayor que la longitud de onda de la luz, cada uno de ellos se comportará como un centro que emite la radiación, este es el caso de los gases, la luz será reemitida en todas las direcciones y se superpondrá sin correlación de sus fases, por ende no habrá interferencia que cancele la radiación en alguna dirección, esto se llama esparcimiento.

En cuanto a los sólidos o líquidos, la distancia interatómica es de unos pocos angstroms y más estable, además generalmente mucho menor que la longitud de onda de la luz, ésta será reemitida por los átomos en todas las direcciones dando como resultado una suma coherente de los campos radiados. El hecho de que las fases de las ondas, debido a la cercanía de los emisores atómicos mantengan relaciones estables da lugar a los fenómenos de reflexión, refracción y absorción.

En particular el fenómeno de absorción se produce cuando la onda incide sobre un material con una frecuencia cercana a la frecuencia natural de los osciladores

atómicos, entonces se dice que están en resonancia. En este caso las ondas reirradiadas por los átomos están en oposición de fase con la onda incidente, de modo que el campo total dentro del medio se reduce enormemente. La radiación es absorbida y la energía cedida por el campo se transforma en otras formas de energía.

En general la energía absorbida se transforma en excitación atómica, vibraciones o rotaciones moleculares, la diferencia con el espectro de absorción de un átomo aislado y la absorción molecular reside básicamente en los niveles posibles de excitación, ya no se trata de un espectro de líneas estrechas, sino de complejo espectro de absorción. Esto se debe a que los posibles estados energéticos existentes en las moléculas son mucho mayores (incluso en varios órdenes de magnitud). Por lo tanto, los espectros de absorción molecular estarán constituidos por bandas de las múltiples transiciones que pueden verse involucradas *fig. 4.2.2.01*.

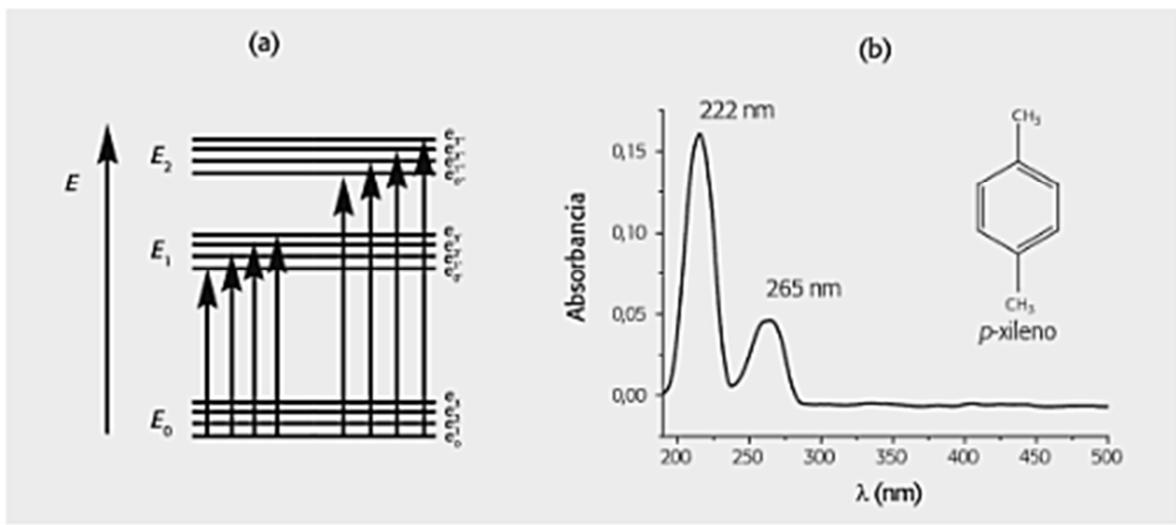


Figura 4.2.2.01 Distribución de niveles de energía moleculares en bandas, a) Diagrama de niveles de energía para una especie molecular. b) Espectro de absorción del p-xileno.

El hecho de que aparezcan picos se debe a que la luz absorbida sólo puede originar transiciones entre distintos niveles de energía vibracionales y rotacionales dentro del estado electrónico fundamental.

A la representación gráfica de la atenuación de la radiación incidente o radiación transmitida contra la longitud de onda, la frecuencia o el número de onda se le denomina *Espectro de absorción* de dicha especie. Dicho espectro es característico de cada especie, ya que la diferencia de energía entre los distintos niveles es también característica, por lo que es frecuentemente utilizado para identificar distintos materiales.

4.3 Sensor piezoeléctrico.

La siguiente información se respalda en las fuentes: [5], [43] y [44].

La disponibilidad de sensores para los análisis de señales acústicos es diversa, tanto en diseño como en tipo, podemos mencionar aquellos que se basan en el fenómeno piroeléctrico, en la polarización de un material (micrófonos de electret), el fenómeno piezoeléctrico, etc.

El fenómeno piezoeléctrico, consiste en la generación de una diferencia de potencial entre dos puntos de un material a partir de la deformación del mismo, el fenómeno se origina por el arreglo atómico del material que le hace tener una polarización permanente, así al deformarse el cambio de distancia entre los extremos perpendiculares a la polarización se ve reflejando en una diferencia de potencial entre dichos extremos.

Ya se mencionaron en el capítulo anterior las ventajas que ofrece este tipo de sensores en la detección de señales fotoacústicas: la gran sensibilidad, su alta eficiencia en el acoplamiento de impedancias ultrasónicas.

El sensor utilizado fue un transductor PZT (Zirconato-Titanato de Plomo), una cerámica de forma cilíndrica de 3 mm de diámetro y 4 mm de longitud, plateado en las caras transversales, montada en una carcasa cilíndrica de acero inoxidable. La carcasa de 1 mm de espesor, con las caras interior y exterior pulidas, asegurando un buen acoplamiento, las caras del PZT están conectadas a la carcasa de acero, a través de una delgada capa de grasa, asegurando un buen acoplamiento y eliminando interfaces de aire.

Se conecta por un bloque de plomo bien pulido, que a su vez está montado sobre un soporte de cobre soldado a un resorte. El plomo amortigua las ondas sonoras y evita la reflexión acústica en la interface con el diafragma y la montura de cobre, evitando así posibles deformaciones de la señal de interés. El resorte se suelda a un conector tipo BNC. La función del resorte es empujar fuertemente la cerámica piezoeléctrica para lograr un buen acoplamiento mecánico entre las superficies *fig. 4.3.01*.

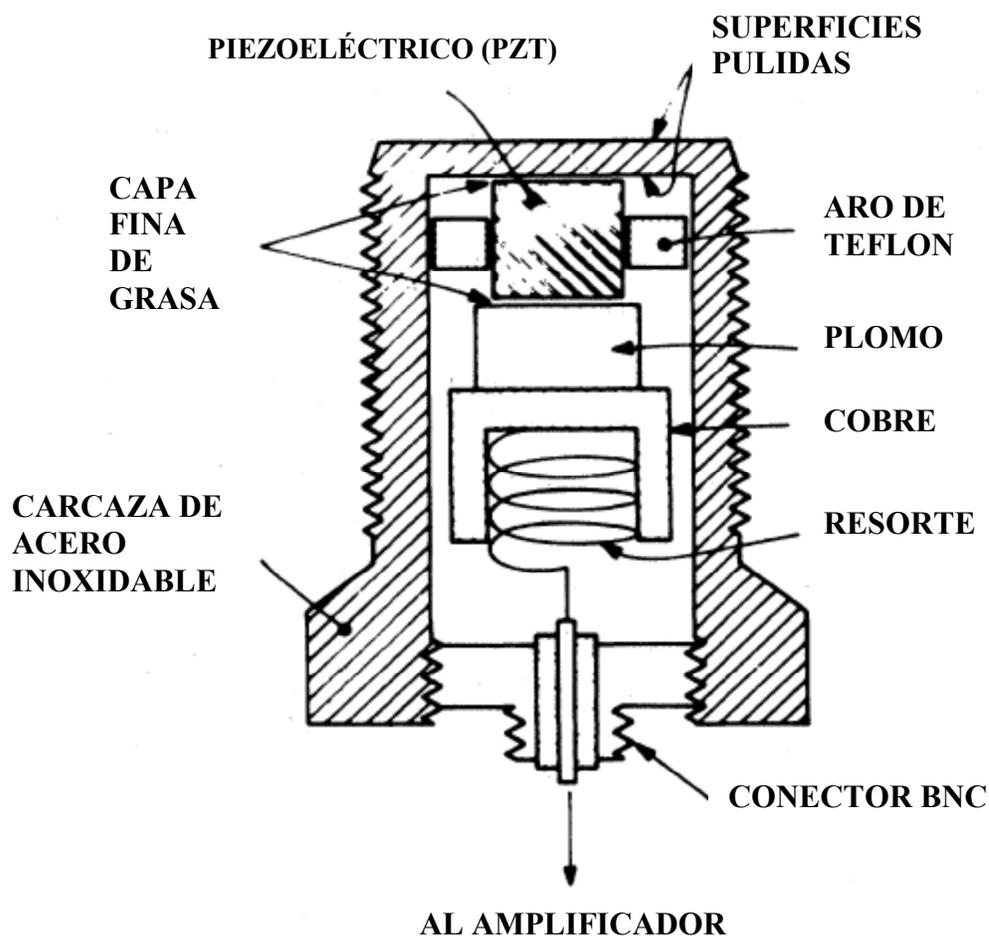


Fig. 4.3.01 Esquema del micrófono PZT empleado.

4.4 Método experimental

Se obtuvo el espectro de absorción para algunas muestras de tequila *fig. 4.4.01* de los cuales se pudo deducir que mientras más pequeña es la longitud de onda mayor es la absorción, se puede observar también un máximo local de absorción en el intervalo infrarrojo (980 nm), y ya que el vidrio tiene baja absorción para el intervalo infrarrojo suponemos la posibilidad de hacer el análisis dentro de una botella de vidrio, pero ese trabajo se deja a futuro.

Espectro de absorción

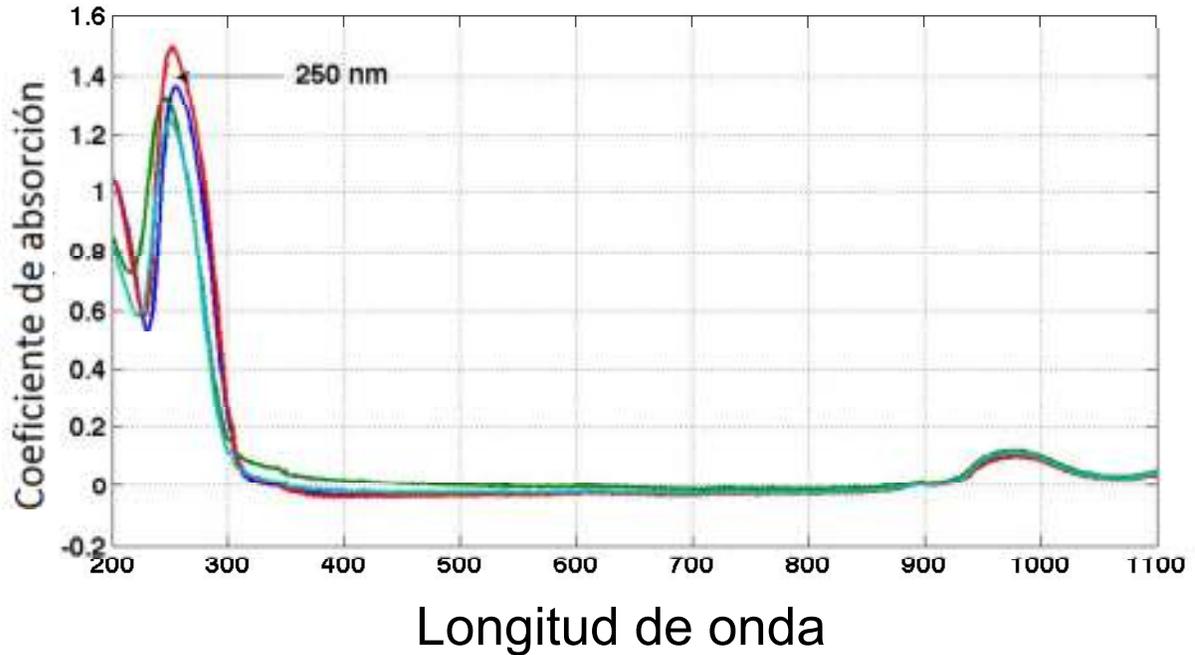


Figura 4.4.01, Espectro de absorción de distintas muestras de tequila, la línea verde es el espectro de alcohol etílico, note que el máximo para todos los alcoholes se encuentra aproximadamente a los 250 nm.

La absorción es mejor a pequeñas longitudes de onda, presentando un máximo local en promedio a los 250 nm, considerando ese dato experimental se decidió utilizar la longitud de onda más pequeña para el láser pulsado de Nd:YAG disponible en el laboratorio, 335 nm, generada utilizando dos dobladores de frecuencia.

Pequeñas muestras de tequila (unos cuantos mililitros) fueron colocadas en la pipa de cuarzo, el material elegido para la pipa fue precisamente cuarzo debido al bajo coeficiente de absorción que tiene este material en el intervalo de longitudes de onda utilizado; la pipa de cuarzo se compone de una varilla con un pequeño contenedor en un extremo.

Un transductor piezoeléctrico PZT fue acoplado en el extremo opuesto al contenedor, para evitar que la señal fotoacústica detectada incluyese la generada por el láser pulsado al incidir sobre su carcasa, el eje de la varilla fue colocado perpendicularmente a la dirección de la luz láser; el transductor fue conectado por medio un cable BNC al osciloscopio de alta frecuencia, ya que la señal registrada en el osciloscopio era inicialmente muy débil (baja amplitud), para resolver ese problema se colocó una lente positiva para concentrar el haz, pero teniendo cuidado en que el foco no estuviese sobre la muestra y evitando así que el material pudiese llegar a sufrir alguna modificación debido a la energía concentrada (figura 4.1.01).

Se tuvo además mucho cuidado en que el pulso de luz láser no incidiera directamente sobre la carcasa del transductor, ya que generaría una señal fotoacústica de alta intensidad característica de la carcasa, dicha señal arribaría más rápido a la cerámica que la señal de la muestra, además de ser más intensa saturaría el osciloscopio; para evitarlo se colocó la pipa perpendicular al haz de luz (por ende el transductor estaba lejos del haz).

Cada pulso láser generaba una señal fotoacústica, con intención de reducir el ruido aéreo, se registraron varias señales una tras otra (en promedio 200) y se promediaron los registros, obteniendo así el comportamiento fotoacústico promedio de cada muestra y es precisamente este promedio de señales el estudiado en esta tesis, desde ahora a este promedio le diremos únicamente señal fotoacústica.

Las señales registradas por el osciloscopio, fueron analizadas con un programa en MATLAB, en el cual se hicieron los análisis de correlación cruzada, la que se utilizó con diversos fines.

Para su análisis las muestras de tequila fueron separadas y etiquetadas en grupos a partir de sus características comerciales como sigue:

1. WST (Well named Silver Tequila), para tequilas blanco que cuentan con menciones de calidad tanto en el consumo popular como en revistas y otros medios de certificación.
2. NST (No wellnamed Silver Tequila), para tequilas que no cuentan con ningún tipo de mención o reconocimiento internacional ni nacional, algunos no contaban con la etiqueta de certificación de hacienda.
3. AT (Adulterated Tequila), tequilas adulterados con alcohol de caña en distintas proporciones en el laboratorio, todas las muestras adulteradas corresponden a una única botella de tequila.
4. Otros, alcohol de caña y una muestra de tequila añejo.

4.4.1 Registros preliminares

Para sistematizar el método de obtención de señales y garantizar que la luz láser efectivamente no modificara las muestras, se realizó una prueba preliminar sobre todas las muestras. Fue en estas pruebas preliminares donde nos percatamos de que la intensidad de la señal fotoacústica era muy baja y se empleó la lente para aumentar la intensidad acústica sin necesidad de incrementar la intensidad de la luz láser, ya que el equipo tenía un límite de operación máximo recomendado.

De cada muestra se obtuvieron dos señales fotoacústicas consecutivas, entre cada señal se dejó reposar 2 minutos la muestra, durante los cuales en algunos casos se continuó excitando el material con el láser y en otros no, esto para garantizar dos cosas, una: que las señales obtenidas son las correctas y dos, que el método no modifica las características de las muestras de tequila, en el caso de las señales con una baja correlación se repitió la toma de señales una vez más corrigiendo posibles errores, Figura 4.4.1.01, las muestras fueron elegidas aleatoriamente entre todas las posibles.

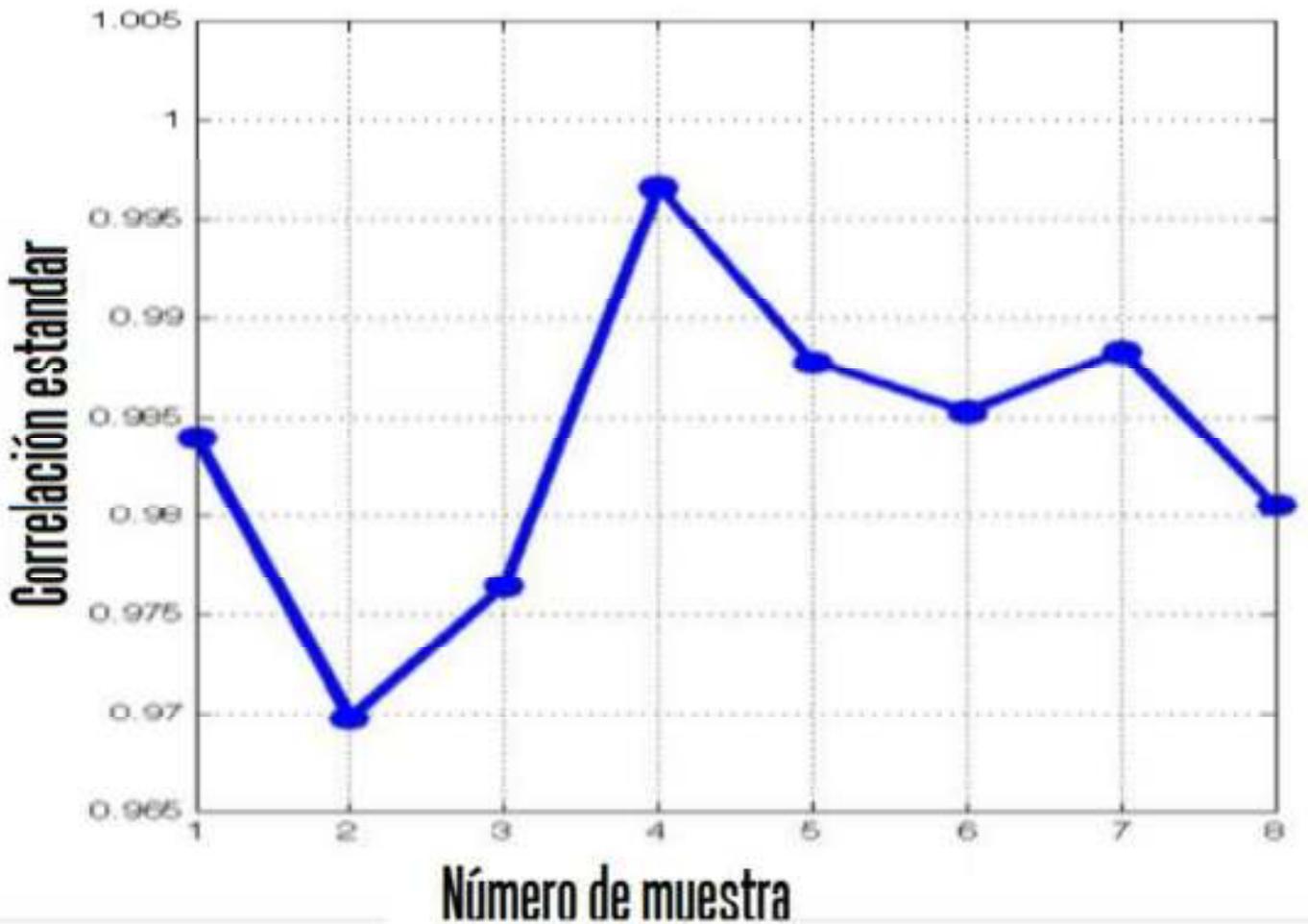


Figura 4.4.1.01 Correlación entre señales de la misma muestra, la alta correlación, mayor o igual a 0.97 se considera como prueba de que las propiedades del material no fueron modificadas debido a la luz láser.

Cuando un material sufre algún cambio la correlación disminuye bruscamente [1], en cambio una alta correlación (distinta de 1) puede significar simplemente la presencia de ruido o evaporación parcial de la muestra (pues en ese caso se trata de materiales volátiles).

En la figura 4.4.1.01 se observa que todas las muestras tienen alta correlación (recuerde que se trata del máximo en la correlación y no de la correlación

completa, ver introducción), siempre menor a 1, pues la única forma de tener correlación 1 es cuando se trata de la misma señal (auto correlación), la alta correlación sólo puede darse si se trata del mismo material incluido un pequeño ruido o un cambio minúsculo que no modifique en esencia el material, en este caso suponemos que el cambio que se observa en la correlación se debe a la evaporación.

Por lo anterior se considera el método como seguro para análisis de muestras de tequila pues no modifica sus propiedades de manera importante.

V. RESULTADOS Y ANALISIS

En esta sección se muestran los resultados experimentales y su interpretación en distintos grupos de análisis.

Primero para motivar el análisis de correlación se muestra en la figura 5.01, un grupo de señales fotoacústicas obtenidas durante el proceso experimental para distintos tipos de muestras: La línea continua corresponde a la señal de 3 diferentes muestras de una misma marca de un tequila del grupo WST, las señales en líneas punteadas corresponden a: una muestra de otra marca de tequila y a una muestra de la misma marca que las primeras tres pero adulterada al 30%.

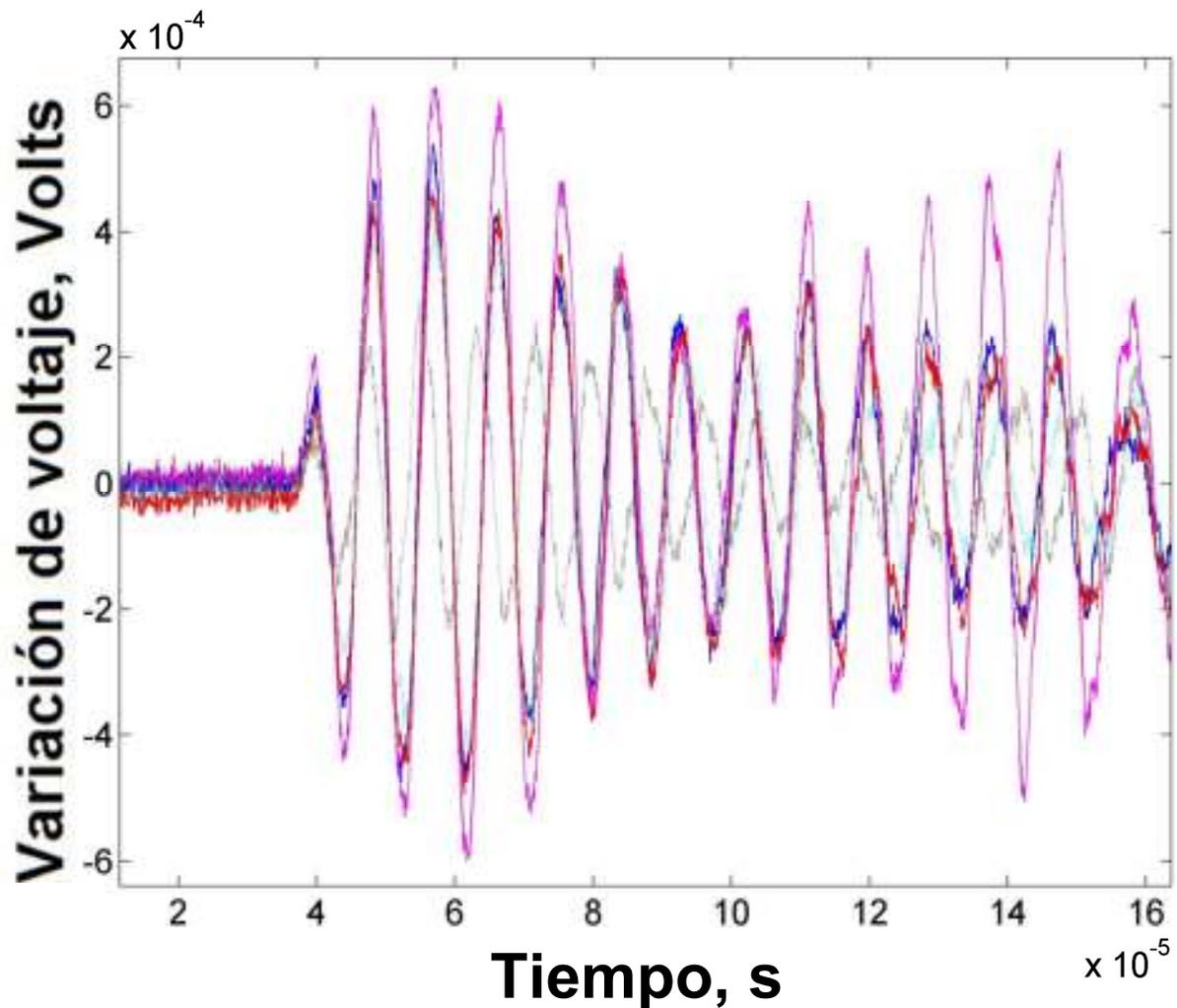


Figura 5.01 Señales fototacústicas de tequilas blancos, la línea continua corresponde a 3 muestras de la misma marca del grupo WST, las líneas punteadas corresponden a: una muestra de la misma marca que las primeras tres adulterada al 30% con alcohol de caña y 1 muestra de otra marca.

Se nota el alto parecido entre las señales de la misma marca motivando la correlación como método de análisis, el análisis espectral (transformada de Fourier) también es factible para el análisis deseado, pero la correlación es mucho más ventajosa por su rapidez y porque en dado caso una persona no capacitada en el análisis de señales podría obtener resultados.

Se realizaron 3 tipos diferentes de aplicaciones de la correlación entre señales:

- a) Control de calidad: Se utilizó la correlación como método de control de calidad: analizamos 5 muestras distintas, 3 de la misma marca del grupo WST, marca "S", 1 muestra de marca diferente a S pero mismo grupo y 1 muestra de la marca S pero adulterada al 30% con alcohol de caña, usamos una muestra de la marca S como referencia y calculamos la correlación entre esta y el resto de las señales obtenidas para este fin. En la siguiente sección (figura 5.1.01) se muestra que todas las correlaciones entre las muestras de la marca S tienen una correlación superior a 0.9.
- b) Comparación de calidad: Se usó la correlación como método para comparar la calidad, se calculó la correlación de 8 muestras de tequila, todos de diferentes marcas, 3 muestras pertenecientes al grupo WST, 3 muestras del grupo NST, 1 muestra de tequila reposado y 1 muestra de etanol; Para correlacionar las muestras se utilizaron 2 muestras del grupo WTS como referencia, muestra 1 y 2, en la siguiente sección se muestra la correlación contra cada una de ellas en distintas rectas (figura 5.2.01), las líneas azules corresponden a la correlación calculada entre una muestra x y la muestra 2, y las líneas rojas unen las correlaciones calculadas entre una muestra "x" y la muestra 1.
- c) Reconocimiento de muestra adulterada: Los tequilas adulterados cambian sus propiedades rápidamente, la correlación entre una muestra adulterada y una no adulterada, por ende, baja de forma sustancial, entonces la correlación entre dichas muestras es muy baja, una muestra del grupo WST fue seleccionada y adulterada porcentualmente con alcohol de caña, pues con este alcohol se adulteran bebidas frecuentemente en México, y ambas bebidas pueden beberse. La figura 5.3.01 muestra el coeficiente de correlación, note que el comportamiento no es regular, esto es porque las dos muestras tienen características comunes como el etanol, agua, etc.

5.1 Control de calidad

La señal fotoacústica depende de las características de cada material, en la preparación de alimentos, ésta depende de cómo fue preparado y con qué materiales, en caso de existir sustancias diferentes que dejen residuos extraños en el proceso también generan un cambio en la respuesta fotoacústica de un material.

Tomando estas consideraciones si una empresa tiene un buen control de calidad, el proceso por el cual prepara su producto debe estar altamente estandarizado, dando como resultado materiales de propiedades muy parecidas, mientras más simple sea el proceso por el cual se prepara el material mayor es el parecido esperado.

Por lo anterior se espera que dos muestras de tequila elaboradas con un alto control de calidad tengan respuestas fotoacústica muy parecidas, por lo que se propone el método para verificar el parecido de las muestras de una marca S que pertenezca al grupo WST.

La Figura 5.1.01 corresponde a la comparación entre 1 muestra del grupo WNS de la marca Herradura con otras dos de la misma marca, etiquetadas como H1, H2 y H3, las etiquetadas D y HA30, que corresponden a una muestra de la marca Don Julio y a una muestra de la marca Herradura adulterada en un 30% con alcohol de caña. Cabe resaltar que todas las muestras fueron compradas en diferentes tiendas y ciudades, esperando garantizar que no pertenezcan al mismo lote.

La etiqueta H1-X corresponde al coeficiente de correlación cruzada entre las muestras H1 y la muestra X, de esta forma H1-H1 resulta ser 1 pues se trata del coeficiente de autocorrelación máximo.

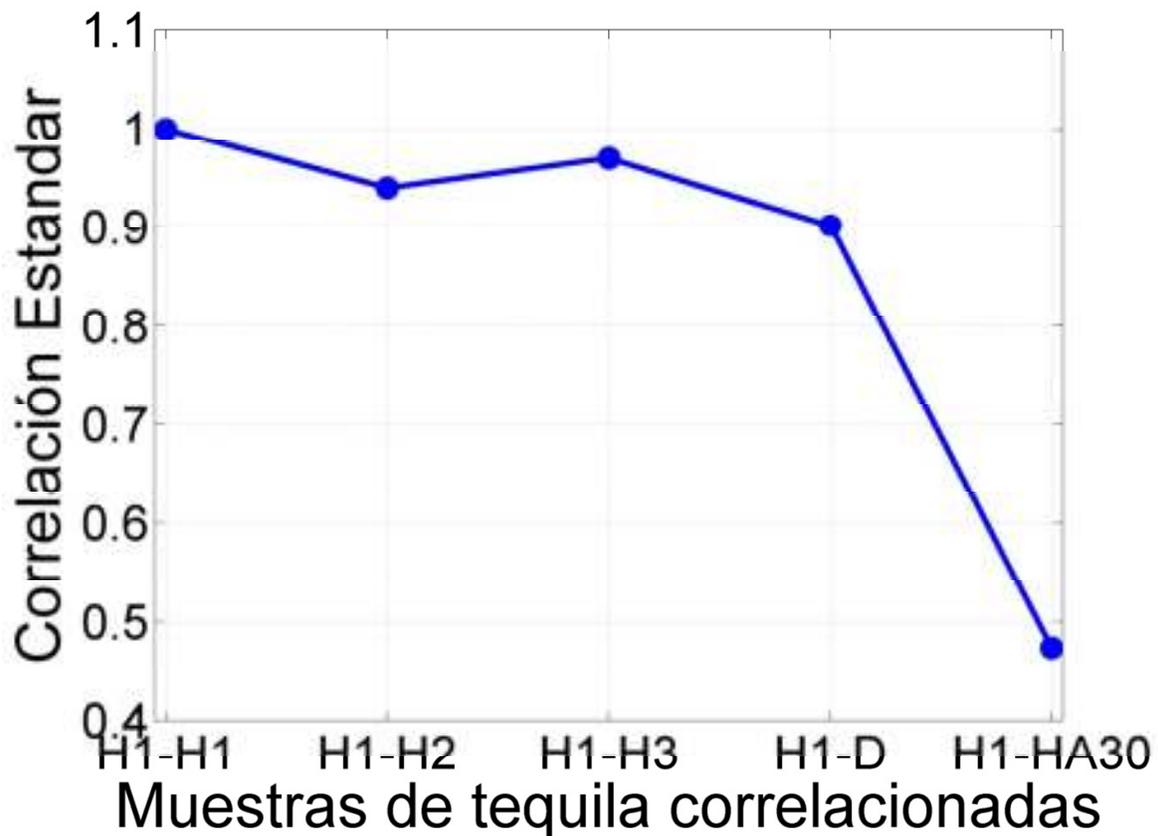


Figura 5.1.01, Correlación normalizada entre: la muestra 1 de tequila (Herradura, perteneciente al grupo WST) y otras muestras. Muestra 2 y 3 son de la misma marca que la muestra 1 pero diferente lote, la muestra 4 es tequila blanco Don Julio y la muestra 5 una muestra adulterada en un 30% de la marca Herradura, la etiqueta H1-X corresponde a la correlación cruzada entre la muestra H1 y la muestra X

El valor mínimo del coeficiente de correlación entre dos muestras de la misma marca estuvo en este caso, sobre el valor 0.9, cuando el análisis de correlación fue hecho con otro tequila del grupo WST la correlación sigue siendo alta: 0.9; pero es más bajo que los coeficientes para muestras de la marca S. En comparación, el coeficiente de correlación para el tequila adulterado con un 30% de alcohol de caña tiene una correlación debajo de 0.5. En el último análisis

(prueba para detectar bebidas adulteradas) se muestra que al adulterar muestras la correlación llega a su valor más bajo.

Lo anterior muestra que el tequila de la misma marca puede ser reconocido por el análisis de correlación de la respuesta fotoacústica verificando el control de calidad de la producción.

5.2 Comparación de calidad.

Partiendo del supuesto de que hay tequilas de gran calidad y de que tales tequilas son precisamente los que cuentan con popularidad y reconocimiento en revistas dedicadas al estudio de calidad de bebidas alcohólicas, se puede establecer que tan parecidas son dos bebidas de distintas marcas utilizando la correlación entre sus respuestas fotoacústicas.

Aunque el sabor es algo subjetivo y la calidad de tequila solamente puede ser reconocida por un buen catador, lo que se propone es comparar la respuesta fotoacústica entre dos tequilas, si ellas tienen una alta correlación entonces es muy probable que sus gustos sean también muy similares. Se eligieron dos tequilas de reconocida calidad para utilizarlos como referencia de buenas bebidas, muestras 1 y 2, y se compararon las respuestas fotoacústicas entre todas las muestras y estas 2 referencias. Para ello se calculó la correlación, figura 5.2.01.

Las marcas y las etiquetas utilizadas se muestran en la tabla 5.2.02

Marca	Etiqueta	Marca	Etiqueta
Herradura	H1	Pura Sangre	PS
Don Julio	DJ	Orendain	O
Tequila 1800	1800	Los Dorados	LD
Alma Mía	AM	Arraigo Reposado	AR
Sembrado Blanco	SB	Alcohol	A
100 Años	100A		

Tabla 5.2.02. Muestra las etiquetas utilizadas en la figura 5.2.01 y la marca de tequila que corresponde a dichas etiquetas.

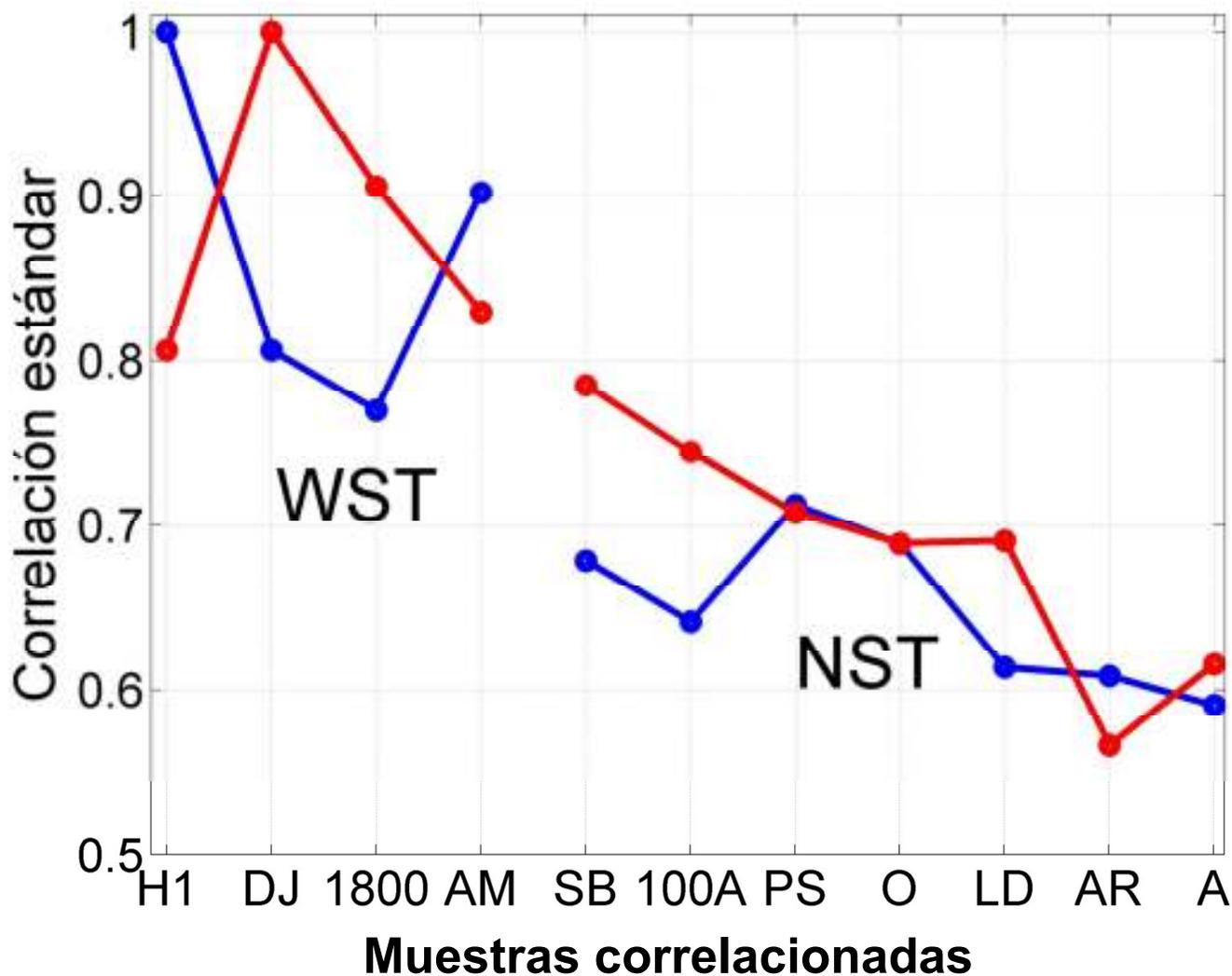


Figura 5.2.01, Correlación normalizada entre: 2 muestras de reconocida calidad (muestras 1 y 2) y todas las muestras estudiadas. Los coeficientes de correlación unidos por una línea azul corresponden a la correlación entre la muestra 2 y el resto de las muestras; Los coeficientes unidos por una línea roja corresponden a la correlación entre la muestra de marca Herradura y el resto de las muestras. Las muestras 1 a 9 son tequilas y las últimas dos son tequila reposado y etanol respectivamente. Note que las muestras de alta calidad no tienen siempre una alta correlación entre ellas, pero si puede separarse los tequilas en dos grupos: tequilas con reconocimiento y tequilas sin él, únicamente con su correlación.

Cuando comparamos la señal fotoacústica de 2 tequilas blancos, sus calidades puede compararse, si el coeficiente de correlación es muy bajo, la diferencia de calidad es muy alto; Pero cuando se comparan las señales fotoacústicas de un tequila blanco con otro tipo de tequila el valor del coeficiente de correlación no contiene ninguna información acerca de la calidad de los tequilas, es por ejemplo el caso de la comparación entre un tequila reposado y un tequila blanco (figura 6 coeficientes de la muestra AR), esto se debe a que ambos tequilas poseen propiedades diferentes pues son producidos con procesos también diferentes.

En la figura 5.2.01 se muestra la correlación entre todas las muestras de tequila y dos referencias, están organizadas de la siguiente manera:

- a) Tequilas con reconocimiento WST: muestras 1 a 4.
- b) Tequilas sin reconocimiento NST: muestras 5 a 9.
- c) Tequila reposado: muestra 10.
- d) Etanol: muestra 11

Se usaron como referencia las muestras 1 (H1) y 2 (DJ), que pertenecen al grupo WST, en la figura 5.2.01 los coeficientes de correlación entre la señal fotoacústica de la muestra 1 y el resto de las muestras están unidos por una línea roja; en cambio la línea azul une los coeficientes de correlación entre la señal fotoacústica de la muestra 2 y el resto de los tequilas; en ambos casos la correlación entre los tequilas pertenecientes al grupo WST con respecto a la correlación con tequilas del grupo NST es mayor, esto se deja claro en la tabla 5.2.02

Valores del coeficiente de correlación para comparar la calidad entre tequilas.		
Muestra de referencia	1	2
Correlación mínima para el grupo WST	0.8	0.78
Correlación máxima para el grupo NST	0.79	0.7
Correlación mínima para el grupo NST	0.69	0.66
Correlación con tequila reposado	0.56	0.65
Correlación con etanol	0.61	0.59

Tabla 5.2.02, Límites de correlación entre grupos y las muestra 1 y 2 de la figura 5.2.01

Por su correlación las muestras pueden ser separadas en tres grupos, correlación con valores mayores a 0.8, correlación con valores entre 0.8 y 0.66, y correlación con valores menores a 0.6, éstos grupos corresponden a los grupos WST, NST y otros, respectivamente.

Por lo que se propone la correlación entre señales fotoacústicas como método para comparar las calidades de tequilas a partir de un tequila estandarizado, dejando claro que aún bebidas que se salgan de este parámetro pueden ser de buen gusto para algunos consumidores, pues el gusto es de carácter puramente subjetivo.

Los coeficientes de correlación más bajos son para muestras de bajo reconocimiento y los mayores para muestras con gran reconocimiento social WTS. Las muestras del grupo NST tienen coeficientes menores a los del grupo WTS, es

decir la correlación no solo puede ser utilizada para control de calidad de una marca, sino además para comparar la calidad entre marcas (teniendo una muestra de referencia)

5.3 Reconocimiento de bebidas adulteradas

Cuando una muestra es adulterada, cambia sus propiedades de forma considerable, este cambio puede ser detectado fácilmente por la correlación entre señales fotoacústicas, en la figura 5.3.01 se muestra la correlación entre una muestra sin adulterar y muestras parcialmente adulteradas.

La figura 5.3.01 muestra el porcentaje de alcohol de caña en la mezcla analizada contra la correlación cruzada entre una muestra pura de la marca Herradura y una muestra adulterada X% con alcohol de caña.

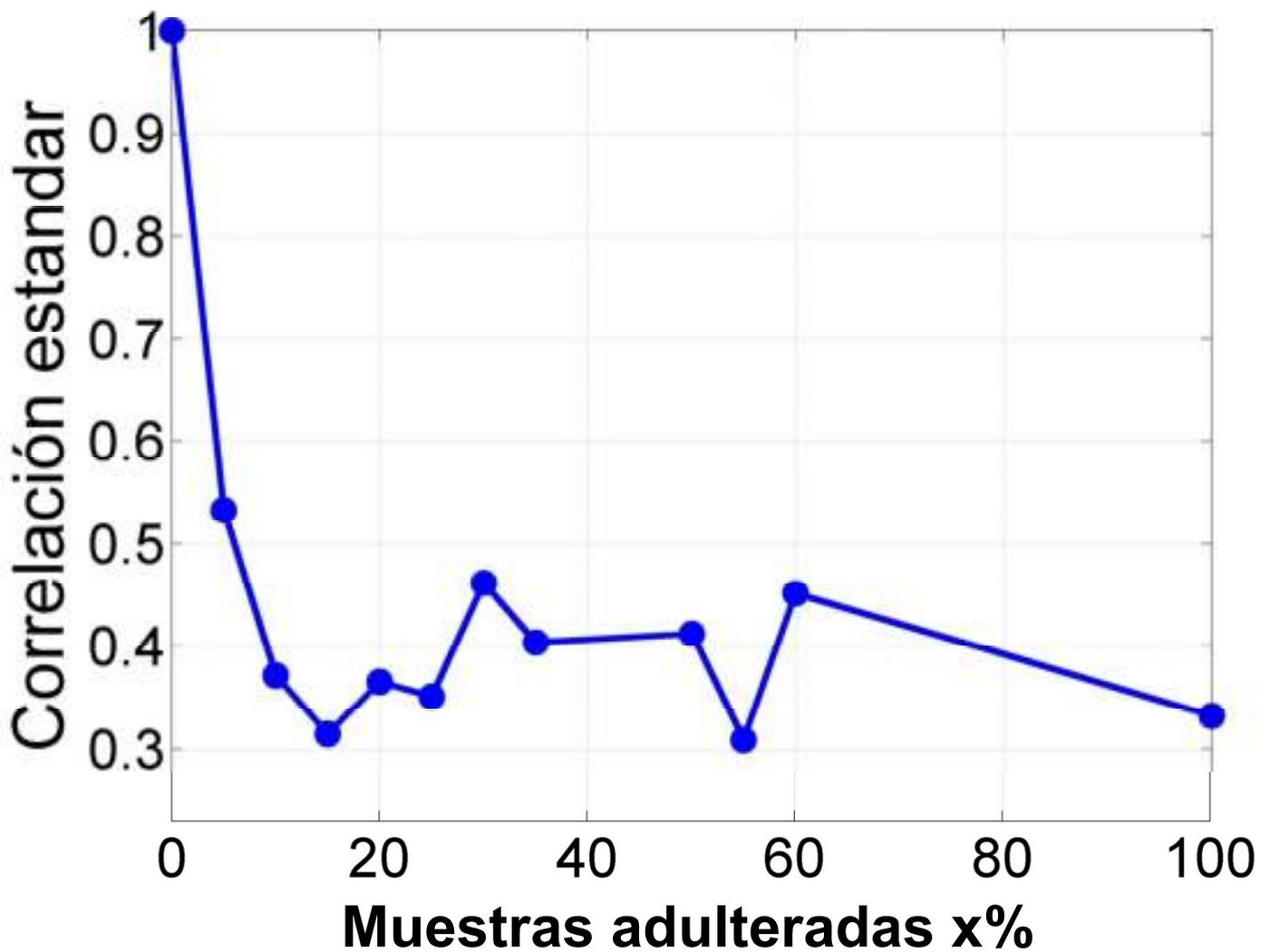


Figura 5.3.01, Correlación cruzada entre muestras adulteradas del 0% hasta un 100% y tequila no adulterado.

En la misma figura, los coeficientes de correlación entre bebidas adulteradas y no adulteradas muestran baja correlación al adulterar. Para comparar cómo cambia el tequila blanco al adulterarlo con alcohol de caña, se usó 1 muestra de tequila blanco del grupo WST que fue adulterado en distintas proporciones, se observó que la correlación al adulterar la bebida un 10% o más, es menor a 0.5 y al

adulterarlo un 5% es menor que 0.55, mejorando los métodos descritos en la introducción en cuanto a sensibilidad y fiabilidad.

El coeficiente de correlación no tiene un valor proporcional al proceso de adulterado, pero al comparar con la tabla 5.2.01 se observa que en cualquier caso la correlación entre tequilas blancos es mayor a 0.66, mayor en dado caso que cualquier bebida adulterada, es decir al adulterar la bebida un 5% la correlación es menor que al comparar con cualquier tequila blanco de los estudiados.

VI CONCLUSIONES

a) Control de calidad de tequilas

Del análisis de correlación cruzada realizado entre la muestra H1 y las muestras Hi, D y HA30, figura 5.1.01, se concluye que una alta correlación entre las repuestas fotoacústicas de las muestras garantiza que se trata de muestras de la misma marca y que una baja correlación corresponde a muestras de otra marca o tipo de bebida.

Para la marca H1, si la correlación $H1$ vs Mi , $F(H1, Mi) = 0.97 \pm 0.03$, entonces Mi es de la misma marca que H1

b) Comparación de calidades de tequila

Del análisis de correlación cruzada realizado en las nueve muestras de tequila blanco, figura 5.2.01, se separan las muestras en dos grupos a partir de sus coeficientes de correlación, aun cuando se utilizaron dos muestras de referencia diferentes los grupos son los mismos y son precisamente WST y NST, además los coeficientes más bajos en ambos casos, no relevantes, son para tequila reposado y alcohol.

La correlación para la muestra H1 vs el grupo WTS el coeficiente está en el intervalo: 0.89 ± 0.17 , para la muestra DJ vs el grupo WTS DJ está en el intervalo: 0.86 ± 0.12 ; para el grupo NST vs la muestra H1 el coeficiente queda definido el intervalo: 0.73 ± 0.09 , y para la muestra DJ vs el grupo NST el intervalo: 0.86 ± 0.06 . Mientras menor sea el coeficiente de correlación entre una muestra y el tequila de referencia, mayor es la diferencia.

c) Muestras adulteradas de tequila.

Del análisis de correlación cruzada hecho a una muestra del grupo WST de marca H1 y un conjunto de muestras producidas al mezclar una porción de tequila H1 y alcohol de caña, en una proporción de 0-60% de alcohol de caña en intervalos entre 5% y 15%, figura 5.3.01. se concluye que para todas las muestras adulteradas la correlación es menor a 0.55, lo que es menor que todas las correlaciones cruzadas mostradas en la figura 5.2.01,

Si la correlacione es superior a 0.6, no hay adulteramiento sin importar de qué calidad se trate.

Entonces si la correlación cruzada entre una muestra acreditada y una muestra no acreditada es menor a 0.55, se puede tratar de dos cosas, la muestra no acreditada no es tequila blanco o es una mezcla de tequila blanco de la misma marca con algún otra bebida y en caso de ser alcohol de caña, tiene al menos un 5% de éste.

Se concluye que la señal fotoacústica se puede relacionar con el adecuado proceso de producción de bebidas y en su caso es capaz de detectar cuando una bebida ha sido adulterada aunque no en qué proporción.

Además ya que la prueba no requiere de un alto coeficiente de absorción de luz, los resultados pueden ser repetidos con luz infrarroja, lo que permitiría realizar la prueba sin abrir la botella de vidrio que contenga la muestra.

Referencias

- [1] Huanosta-Gutiérrez, Areli; et al. *Determinación de la temperatura de transición ferroeléctrica por efecto fotoacústico: la fenomenología involucrada*. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009 (1): 23-31. Disponible en: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html
- [2] Douglas A. Skoog, Stanley; R. Crouch, F. James Holler. *Principios de Análisis Instrumental*. CENGAGE Learning, México D.F. 2008
- [3] Cardona Ricalde P. Alejandro. [Tesis de Maestría] *Monitoreo de fotosíntesis en plantas mediante la técnica fotoacústica; aplicación al estudio del lirio acuático*; Cinvestav IPN, México 2005
- [4] Quispe Siccha R. María [Tesis de doctorado] *Estudio fotoacústico y óptico de $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}:\text{MgO}$ Monocristalino*; UNAM México 2009
- [5] Pérez Pacheco Argelia [Tesis de doctorado] *Síntesis y caracterización fotoacústica de películas delgadas*; UNAM México 2009
- [6] Erika Enedina Martínez Montejo [Tesis de Maestría]. *Desarrollo preliminar de un transductor fotoacústico de alta frecuencia de no contacto*; UNAM, Mexico D.F. 2011
- [7] Ariza Calderón, Hernando; Gordillo Delgado, Fernando. *Uso de la técnica fotoacústica para la caracterización de café proveniente del eje cafetero Colombiano*. Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Enero 2007
- [8] Javier Rivera de la Rosa [Tesis de Maestría] *Caracterización térmica de espineu MgAl_2O_3 por técnica fotoacústica*; UANL, México Nuevo León 1998.

- [9] de Ita de la Torre, Antonio; et al. [en línea] *Análisis fotoacústico del azul maya sintético*. 2010 disponible en: http://materiales.azc.uam.mx/area/Ciencia_Materiales/2260212/trabajos%20F%C3%ADsica/AD-CIIF-071-FINAL.pdf
- [10] <http://elemesario.mx/actualidad/senado-va-contra-tequila-adulterado>
- [11] Castañeda Guzmán R. [Tesis Doctoral] *Análisis de Transiciones de Fase en Materia Condensada por Fotoacústica de Láser Pulsado*,. México DF (México): Universidad Nacional Autónoma de México, 2002.
- [12] F. Pino Pérez, D Pérez Bendito; *Análisis de elementos~traza por espectrofotometría de absorción molecular uv~visible*, Publicaciones de la Universidad de Sevilla y Monte de Piedad y Caja de Ahorros de Cordoba. España. 1983
- [13] Cox B, Laufer JG, Arridge SR, Beard PC. *Quantitative spectroscopic photoacoustic imaging: a review*; Journal of Biomedical Optics 17(6), 06120. 2012
- [14] López Bueno, G. Castillo Alvarado, et al. *Estudio de la permeabilidad al vapor de agua de biopelículas de pericarpio de maíz nixtamalizado aplicando un método fototérmico*, Superficies y vacío. Vol 16 número 001. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A. C. México D. F. 2003
- [15] J. A. Balderas-López; J. Días-Reyez. *Photoacoustic technique in the transmission configuration for quantitative analysis of liquids*; vol. 57 Numero 005. Revista Mexicana de Física 57 (2011) 452-459

- [16] Christoph Haisch; *Photoacoustic spectroscopy for analytical measurements*; Topical review, vol 23 Número 1, IOP publishing. Measurement Science and Technology, 2012
- [17] S.J. Pérez Ruíz, S. Alcántara Iniesta, et. al.; *Sound speed resolved by photoacoustic technique*; Revista Mexicana de Física 53 (3) 213–217. 2007
- [18] Omkar C Kulkarni; Pralay Mandal; Shib Shankar Das and SwapnaBanerjee. *A feasibility study on noninvasive blood glucose measurement using photoacoustic method*. Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE), 2010
- [19] Tomas Schmi; Ulrich Panne; et. al. *Optical absorbance measurements of opaque liquids by pulsed laser photacoustic spectroscopy*; Chair for Analytical Chemistry, 81377 Munich, Germany pp 2403-2409. 2009.
- [20] James N. Miller, Jane C. Miller, *Estadística y quimiometría para química analítica*. Pearson educación, 2002
- [21] L. F. Marín-Ramirez, L. A. Cuellar-Rodriguez, F. Gordillo-Delgado; *Estructura celular del café orgánico y tradicional y su relación con la difusividad térmica*; Revista Colombiana de Física, vol 38 No. 3. 2006
- [22] J. B. Faria, E Loyola, M. G. Lopez, J. P. Dufour, in: A. G. H. Lea, J. R. Piggott (Eds.), *Fermented Beverage Production*, Kluwer Academic Plenum, New York, 2003, p. 333.
- [23] 2006 Secretaría de Economía de Mexico. NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-006-SCFI-2005, *Bebidas alcohólicas tequila especificaciones*, Diario Oficial de la Federación México Septiembre 3, 1997.

- [24] Macías Macías, Alejandro; Valenzuela Z; A. Guadalupe. [en línea] *EL CAMPO ECONÓMICO DEL TEQUILA EN TIEMPOS DE GLOBALIZACION*. Disponible en: <http://www.rimisp.org/FCKeditor/UserFiles/File/documentos/docs/pdf/DTR-IC/elcampoeconomicodeltequila.pdf>
- [25] Wine enthusiast magazine
<http://www.businesswire.Com/news/home/20071107005824/es/>
- [26] S.M. Benn, T.L. Peppard, *J. agric. Food Chem.* 44 (1996) 557.
- [27] Lopez M.G., Mancilla- Margalli N.A., Mendoza-Diaz G., *J. AgricFoodChem.* 51 7835, (2003)
- [28] Aguilar-Cisneros B.O., López M. G., Richling E., Heckel F., Schreier P., *J. Agric. Food Chem.* 50, 7520 (2002).
- [29] Bauer-Christoph C., Christoph N., Aguilar Cisneros B. O., Lopez M. G., Richling E., Rossman A., Schreier P, *Eur. Food Res. Technol.* 217 438, (2003)
- [30] Gordillo Delgado, Fernando; Zárate Rincón, Fabián; Ortega Vela, J. Aicarlo *Coffee certification criterio using the photoacoustic technique [Criterio de certificación de café utilizando la técnica fotoacústica]* . Vol 39, issue 11. Microelectronics Journal. Amsterdam, 2008
- [31] Gordillo Delgado, Fernando; García Salcedo, Carlos Andrés; Sebastián Cuartas, Juan. *Caracterización térmica de café por medio de la técnica fotoacústica*. Vol. 39, No. 2. Revista Colombiana de Física. 2007

- [32] Thomas Schmid, Ulrich Panne, Reinhard Niessner, Christoph Haisch, *Optical absorbance measurements of opaque Liquids by pulsed laser photoacoustic spectroscopy*, Anal. Chem. 2009, 81, 2403-2409
- [33] Dirk W Lachenmeier, Elke Richling, Mercedes G López, Willi Frank, and Peter Schreier, *Multivariate analysis of FTIR and ion chromatographic data for the quality control of tequila*. J. Agric. Food Chem. 53, 2151–2157 (2005).
- [34] O. Barbosa García, G. Ramos, J.L. Maldonado, J.L Pichardo, M.A. Meneses Nava, J.E.A. Landgrave, J. Cervantes Martínez, "*Uv-vis absorptions spectroscopy and multivariate analysis as a method to discriminate tequila*", vol. 66, pp 129-134, Rev. Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc. (2007).
- [35] Landau y Lifchitz, *Física teórica: Mecánica de Fluidos*, segunda edición vol. 6, ed. Reverté. España. 1985.
- [36] Vargas Sabadías, Antonio. *Estadística descriptiva e inferencial*, Universidad de Castilla-La Mancha, 1995.
- [37] Dr. José Pablo Alvarado Moya, [en línea] *Notas de clase: Procesamiento digital de señales*, Tecnológico de Costa Rica, Escuela de Ingeniería Electrónica, 2011; Disponible en: <http://www.ie.itcr.ac.cr/palvarado/PDS/pds.pdf>
- [38] Emmanuel C Ifeakor, Barrie W Jervis, *Digital Signal Processing: A practical Approach*, Addison-Wesley, Publising company, segunda edición, USA 2002.

- [39] Christoph Haisch, *Photoacoustic spectroscopy for analytics measurements*, Chair for Analytical Chemistry, Technische Universität München, Munich, Germany June 2011.
- [40] Julián Fernández Ferrer, Marcos Pujal Carrera, *iniciación a la física*, Editorial Reverté, vol 11, España 1992, pp 431-432
- [41] Carreño F. y Antón M. A., *óptica física. Problemas y ejercicios resueltos*, Pearson Education, Madrid 2001
- [42] Isabel Sierra Alonso, Damián Pérez Quintanilla, et. all., *análisis instrumental, Algunas herramientas de enseñanza-aprendizaje adaptadas al Espacio Europeo de Educación Superior*, netbiblo, España, 2010.
- [43] *Montes de Oca, Carlos Oliva. [Tesis de licenciatura]: Fototransformación en películas delgadas de WO_3 por la técnica fotoacústica de láser pulsado.* Facultad de ciencias UNAM. México D.F. 2008
- [44] *Piezo Film Sensors Technical Manual*, Measurement Specialties, P/N 1005663-1 REV B 02 APR 99