

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA
SECCIÓN DE BIOELECTRÓNICA

Cerámica PLZT como sensor piroeléctrico en la caracterización
térmica de muestras biológicas

Tesis que presenta

Gemima Lara Hernández

para obtener el Grado de

Maestra en Ciencias

en la Especialidad de

Ingeniería Eléctrica

Directores de la Tesis: Dr. Ernesto Suaste Gómez, Dr. Alfredo Cruz Orea

México, D.F.

Enero, 2015.

Agradecimientos

Al CONACyT por el apoyo económico recibido durante el desarrollo del presente trabajo de investigación.

Al CONACyT por el financiamiento parcial de este trabajo, por medio del proyecto número: No. 151894, convocatoria *CB* – 2010 – 01.

A los Doctores David Elías Viñas, Daniel Lorias Espinoza, Christ Glorieux, Dr. Alfredo Cruz Orea, Dr. Ernesto Suaste Gómez por la revisión de la presente tesis y sus valiosos comentarios y aportaciones.

A mis Compañeros de Laboratorio Daniel Hernández, Eder Contreras, Luis Cervantes.

Al personal del Departamento de Física, Esther Ayala Maycotte, Filiberto Bautista Gutiérrez, por su ayuda en diferentes etapas de este trabajo.

Al Dr. Agustín Flores Cuautle, por el apoyo y el estímulo durante estos años de investigación, también ha sido generosamente servicial, y me ha ayudado de numerosos modos.

A todas aquellas personas que me han ayudado a concluir esta etapa.

Dedicatorias

A mi amigo, amante y cómplice (lo que la gente llama "novio") Agustín Flores Cuautle.

A mis amigos, que siempre han confiado en mí, Dra. Lesly Ortega Arroyo, Blanca Cecilia Cañas Orduz, Guillermo Iván González, Raúl Torres Rojas, Freddy Villamizar, Rafael García, Alejandro Cancino, Arnulfo Ballinas, Dr. Orlando Celaya Ángel, Dr. Miguel García Rocha, Manuel Pineda, Fátima López.

No puedo terminar sin agradecer a mi padrino Ing. Ingmar Lio Cordova, en cuyo estímulo constante y amor he confiado a lo largo de mis años. Estoy agradecida también a los ejemplos de mi difunta madre Josefa Hernández, su coraje resuelto y convicción siempre me inspirarán, y espero seguir, a mi propio y pequeño modo, la noble misión por la que dio su vida. A mis tíos María de Lourdes Sánchez y Jorge Aurelio Pérez.

Es a ellos a quien dedico este trabajo.

Índice general

Agradecimientos	2
Dedicatorias	3
Resumen	9
Abstract	10
1. Introducción	11
1.1. Planteamiento del problema	12
1.2. Objetivos	12
1.2.1. Objetivo General	12
1.2.2. Objetivos particulares	13
2. Antecedentes y estado de arte	14
2.1. Cerámicas Ferroeléctricas	14
2.1.1. Polarización	15
2.1.2. Propiedades eléctricas	17
2.1.3. Propiedades Piezoeléctricas de PLZT	18
2.1.4. Propiedades Piroeléctricas de PLZT	23
2.2. Técnica Fotopiroeléctrica	23
2.3. Técnica de Celda Fotoacústica Abierta	27
2.4. Técnica de Espectroscopia Fotoacústica	30
2.5. Diabetes Mellitus	31
3. Desarrollo	34
3.1. Fabricación	34
3.2. Montajes para medición	36
3.2.1. Caracterización Térmica	36

3.2.2. Caracterización Térmica por Celda Fotoacústica Abierta	38
3.2.3. Caracterización Óptica	39
3.3. Preparación de Muestras (Agua-Glucosa)	40
4. Resultados	41
5. Conclusiones y perspectivas	50
A. Resultados obtenidos en este trabajo de investigación	52
A.1. Publicaciones en revistas internacionales	52
A.2. Resúmenes de participación en congresos internacionales	53
Bibliografía	55

Índice de figuras

2.1. Diagrama de fase de PLZT de composición x/65/35 a diferentes temperaturas [30].	16
2.2. Interrelación de piezoeléctrico y subgrupos sobre la base de simetría [13]. . .	17
2.3. Perovskita ABO_3 , celda unidad para PZT o PLZT.	18
2.4. Octaedros de Oxígeno en la estructura tipo Perovskita.	19
2.5. Polarización Microscópica: (a) electronica, (b) ionica, (c) orientación. . . .	20
2.6. Efectos piezoeléctrico macroscópico.	20
2.7. Origen de el efecto piezoeléctrico directo.	21
2.8. Efectos piezoeléctrico en cerámicas ferroeléctrica.	21
2.9. Configuración inversa.	24
2.10. Configuración directa.	26
2.11. Micrófono electret.	28
2.12. Sección transversal de la CFA.	28
2.13. Representación del micrófono electret usado para el estudio de sus propiedades eléctricas, ópticas y térmicas.	29
2.14. Principio de experimento Fotoacústica.	31
3.1. Montaje de configuración inversa para la medición de efusividad de muestras y sensor, y difusividad del sensor.	37
3.2. Montaje de configuración directa para la medición de difusividad de muestras líquidas.	38
3.3. Configuración experimental típica de CFA: Fuente de laser, chopper y su control, lock-in, PC y la CFA.	38
3.4. En esta figura se puede ver los elementos utilizados en una configuración experimental típica de Espectroscopía Fotoacústica.	39

4.1. Amplitud de la Señal PPE en función de la frecuencia, que tiene como muestra a la cerámica PLZT y PVDF como sensor PE, la línea continua representa el mejor ajuste de la ecuación 2.7 a los datos experimentales. . .	41
4.2. Fase de la señal PPE en función de la frecuencia, que tiene como muestra a la cerámica PLZT y PVDF como sensor PE, la línea continua representa el mejor ajuste de la ecuación 2.7 a los datos experimentales.	42
4.3. Datos de Amplitud y Fase de la Señal PPE experimental de cerámica PLZT a 3.0 kV / mm de voltaje de polarización con la muestra de Etilenglicol. . .	43
4.4. Espectro de absorción óptica de cerámica PLZT	44
4.5. Amplitud de la señal PPE como una función del espesor relativo, que tiene agua como una muestra y PVDF como PE detector, la línea continua representa el mejor ajuste de la ecuación 2.21 a los datos experimentales. .	45
4.6. Fase de la señal PPE como una función del espesor relativo, que tiene agua como una muestra y PVDF como PE detector, la línea continua representa el mejor ajuste de la ecuación 2.21 a los datos experimentales.	46
4.7. Amplitud de la señal PPE como una función del espesor relativo, que tiene agua como una muestra y como detector PE una cerámica ferroeléctrica PLZT, la línea continua representa el mejor ajuste de la ecuación 2.21 a los datos experimentales.	47
4.8. Fase de la señal PPE como una función del espesor relativo, que tiene agua como una muestra y como detector PE una cerámica ferroeléctrica PLZT, la línea continua representa el mejor ajuste de la ecuación 2.21 con los datos experimentales.	47
4.9. Amplitud y Fase de la Señal PPE en función de la frecuencia, que tiene como muestra a la concentración de 0.70 mg/ml de Glucosa-Agua, la línea continua representa el mejor ajuste de la ecuación 2.7 a los datos experimentales.	48
4.10. Fase de la señal PPE en función de la raíz de la frecuencia, que tiene como muestra a la concentración de 0.70 mg/ml de Glucosa-Agua, la línea continua representa el mejor ajuste de la ecuación 2.21 a los datos experimentales.	49
4.11. Difusividades y efusividades térmicas obtenidas por las configuraciones TWRC y IPPE correspondientes a diferentes concentraciones Glucosa-Agua (se muestran solo algunos valores representativos de diferentes concentraciones de Glucosa-Agua).	49

Índice de tablas

3.1. Compuestos utilizados en la fabricación de las cerámicas PLZT (9/65/35).	35
4.1. Difusividad térmica de PLZT en configuración FPPE.	42
4.2. Difusividades y efusividades térmicas obtenidas por las configuraciones TWRC y IPPE correspondientes de Aceites vegetales.	43
4.3. Difusividades térmicas de líquidos analizados.	45
4.4. Difusividades y efusividades térmicas obtenidas por las configuraciones TWRC y IPPE correspondientes de Glucosa-Agua.	48

Resumen

Las técnicas fototérmicas poseen una enorme potencialidad en la caracterización de materiales. El principio básico en el que se basan todas estas técnicas es el mismo: la absorción de energía luminosa por parte de una muestra, da lugar a un proceso de difusión de calor en la misma, y la detección de las variaciones de temperatura que experimenta el material permiten obtener información diversa acerca de sus características. En concreto, en este trabajo se ha abordado el estudio de las posibilidades, que ofrecen algunas de estas técnicas en la detección y caracterización de ciertos tipos de materiales. La técnica fototérmica empleada se denomina Técnica Fotopiroeléctrica.

La técnica Fotopiroeléctrica (PPE, por sus siglas en Inglés) es un método adecuado para determinar las propiedades térmicas de diferentes tipos de muestras como sólidos y líquidos. Uno de los sensores piroeléctricos utilizados con más frecuencia en la técnica PPE es Difluoruro de polivinilideno (PVDF), pero tiene la desventaja de que puede ser fácilmente deformado por el peso de la muestra. Esta deformación puede añadir un efecto piezoeléctrico que incide en la evaluación de los parámetros térmicos, también tiene un estrecho rango de temperatura de operación en comparación con las cerámicas piroeléctricas. Con el fin de minimizar los posibles efectos piezoeléctricos debido a la deformación del sensor, una cerámica de Zirconato-Titanato de Plomo dopada con Lantano (PLZT) es utilizada como sensor piroeléctrico en la técnica PPE. La configuración Fotopiroeléctrica inversa se utiliza con el fin de obtener la efusividad térmica de las muestras líquidas (Soluciones de glucosa en diferentes concentraciones). La ecuación teórica para la señal Fotopiroeléctrica en esta configuración, como una función de la frecuencia de modulación de la luz incidente, se ajusta a los datos experimentales con el fin de obtener la efusividad térmica de estas muestras. La configuración Fotopiroeléctrica directa se utiliza para obtener la difusividad térmica de estos líquidos; este parámetro térmico se obtuvo mediante el ajuste de la ecuación teórica para esta configuración, como una función del espesor de la muestra, a los datos experimentales. Una caracterización térmica completa de estos líquidos se logró mediante la relación entre las difusividades y efusividades térmicas obtenidas, con sus conductividades térmicas y densidades volumétricas.

Abstract

Photothermal techniques have great potentiality in material characterization. The basic principle in which all these techniques are based is the same: Absorption of electromagnetic energy by the sample, gives as result a heat diffusion process in the sample and, the detection of temperature variations in the material allows get information about features of the sample. Basically, in this work the study about possibilities, that some of these techniques offer in the detection and material characterization is boarded. The used photothermal technique is the so-called photopyroelectric technique.

Photopyroelectric technique (PPE) is an adequate method for determining thermal properties of different samples like solids and liquids. One of the most used pyroelectric sensors in the PPE technique is Polyvinyl Difluoride (PVDF) but, it has the disadvantage that it can easily be deformed by the sample weight. This deformation can add a piezoelectric effect, which affects thermal parameters evaluation; it also has a narrow operation temperature range, compared with piezoelectric ceramics. In order to minimize possible piezoelectric effects, due to sensor deformation, a Lead zirconate titanate Lanthanum doped ceramic is used as pyroelectric sensor, in the PPE technique. Inverse photopyroelectric configuration is used for getting thermal effusivity of liquid samples (glucose in different concentrations). Theoretical expression for photopyroelectric signal, in this configuration, is fitted to experimental data, in order to obtain thermal effusivities of the samples. Direct photopyroelectric configuration is used for get thermal diffusivities of these liquids; this thermal parameter was obtained by fitting theoretical expression, for this configuration, as a function of sample thickness, to the experimental data. A complete thermal characterization of these liquids was obtained by using the relationship among obtained diffusivities and effusivities with respectively thermal conductivities and volumetric densities.

Capítulo 1

Introducción

En las últimas décadas se ha observado un gran desarrollo de la ciencia fototérmica. Este campo abarca muchas técnicas sobre la base de la conversión de la energía óptica absorbida en calor. Las técnicas se han aplicado a una amplia variedad de problemas. Una de las aplicaciones más importantes de la ciencia fototérmica es la determinación de los parámetros térmicos de diferentes tipos de muestras: sólidas, líquidas y gaseosas [3, 9, 17, 27]. En estas técnicas la radiación electromagnética es absorbida por la muestra y se producen variaciones de temperatura en la muestra que causan un efecto fototérmico. Se han utilizado varias configuraciones, Espectroscopia fotoacústica, radiometría fototérmica, espectrometría de lente térmica, y técnica Fotopiroeléctrica (PPE, por su siglas en inglés). La elección del método específico depende de las condiciones experimentales y de los objetivos de la investigación [5]. El método PPE en diversas configuraciones se ha propuesto con el fin de obtener la caracterización térmica y óptica de diferentes muestras. Las muestras objeto de la investigación van desde semiconductores, ferroeléctricos, mezclas binarias de líquidos, nano-flúidos, etc, hasta sistemas más complejos, como alimentos o productos biológicos [5, 22].

La técnica TWRC (Cavidad de Resonancia de Ondas Térmicas, por sus siglas en Inglés) se basa en un sensor piroeléctrico (PE), por lo general de difluoruro de polivinilideno (PVDF), que es un excelente detector, pero tiene la desventaja de que puede ser fácilmente deformado por el peso de la muestra o ser dañado por muestras agresivas con este material [16]. La deformación origina un efecto piezoeléctrico por lo cual los cálculos y el modelado teórico serían más complicados [19]. Usualmente, una lamina de metal se utiliza para evitar la deformación del piroeléctrico, con el consecuente efecto piezoeléctrico, sin embargo esto provoca que la amplitud de la señal del PE disminuya [4]. Se propone como sensor PE a las cerámicas piroeléctricas con el fin de evitar un posible efecto piezoeléctrico en las mediciones PPE.

Las cerámicas de Zirconato-Titanato de Plomo dopadas con Lantano (PLZT) son cerámicas ferroeléctricas que poseen alto coeficiente piroeléctrico y una temperatura de Curie (T_c) cercana a los 180 ° C, por lo tanto, en el presente estudio, una cerámica PLZT será utilizada como detector piroeléctrico en la configuración TWRC para determinar la difusividad (α) y efusividad térmica (e) de diversas muestras biológicas.

1.1. Planteamiento del problema

La diabetes mellitus constituye uno de los problemas sanitarios más importantes en los países desarrollados por su elevada prevalencia, morbimortalidad y utilización de los recursos sanitarios. En las últimas décadas, diversos estudios se han ocupado de cuantificar la elevada carga sanitaria, pero menos han sido los que han estimado su incidencia. Los estudios concuerdan en que la edad y la hiperglucemia, son factores de riesgo predictivos de la progresión a diabetes mellitus, pero el papel de género, índice de masa corporal (IMC) y antecedentes familiares de diabetes mellitus siguen siendo aspectos controvertidos [14].

La diabetes es una enfermedad crónica en la cual hay niveles altos de azúcar en la sangre. Para la oportuna detección de diabetes mellitus [28], es importante desarrollar nuevos instrumentos derivados de la ingeniería biomédica que nos ayuden al diagnóstico médico; así, dentro de los equipos electrónicos no solo para diagnóstico, los principales componentes son los sensores, que proporcionan información cuantificable de alguna variable del entorno, y los transductores, que transforman algún tipo de información de una variable física en otra, el desarrollo de nuevos sensores y transductores hace posible la obtención de mejores equipos de diagnóstico.

La mayor parte de los métodos disponibles en el mercado están diseñados para analizar las muestras tomadas de forma invasiva a los pacientes. Por ello es importante mencionar que el uso de cerámicas PLZT como sensor en Técnicas Fotopiroeléctricas, nos dará los parámetros térmicos de muestras de nuestros pacientes para ayudar a un diagnóstico.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo General

Desarrollar y caracterizar cerámicas ferroeléctricas PLZT, para ser utilizadas como sensores piroeléctricos en Técnicas Fotopiroeléctricas para caracterización de muestras biológicas.

1.2.2. Objetivos particulares

- 1** Elaborar cerámicas ferroeléctricas PLZT.
- 2** Dominio de Técnicas Fototérmicas como: Fotoacústica y Fotopiroeléctrica.
- 3** Caracterizar térmicamente las cerámicas PLZT.
- 4** Proponer como sensor a cerámicas PLZT en montajes experimentales de Técnicas Fotopiroeléctricas para determinar parámetros térmicos de Muestras biológicas.

Capítulo 2

Antecedentes y estado de arte

Las técnicas fototérmicas se fundamentan en la detección de las ondas térmicas que se generan en un material, como consecuencia de la absorción de un haz de luz de intensidad variable (modulado o pulsado). Las características que definen la onda térmica (longitud de onda y velocidad de fase) están determinadas por las propiedades térmicas del material. Si éste es homogéneo las ondas térmicas se propagan dentro del material de forma amortiguada, pero sufrirán un proceso de dispersión cuando en su avance se encuentren con inhomogeneidades. En consecuencia, las ondas térmicas llevan información sobre las propiedades ópticas y térmicas del material, así como de su estructura interna. Para extraer esta información se han desarrollado diversas técnicas de detección de las ondas térmicas. Entre ellas la técnica denominada Celda Fotoacústica Abierta (CFA), Espectroscopia Fotoacústica y Técnica Fotopiroeléctrica.

Si bien estas técnicas no son nuevas (se practican desde hace más de 30 años [25]) su aplicación y sus variantes no dejan de proveer de resultados importantes. Estas técnicas se utilizan en la caracterización térmica de materiales como: semiconductores, metales, aislantes y materiales biológicos. Además los conceptos utilizados de la física incluyen campos como la óptica, acústica, termodinámica y métodos matemáticos. Por otro lado, se requiere de complementos técnicos como el uso de instrumentos de medición electrónica, computadoras y lenguajes de programación. Por lo anterior las técnicas fototérmicas proveen de una herramienta útil a tener en cuenta para resolver algunos problemas que se apliquen al caso.

2.1. Cerámicas Ferroeléctricas

El descubrimiento de la ferroelectricidad en materiales de un solo cristal se da en 1921, y las cerámicas ferroeléctricas nacieron a principios de 1940 con el descubrimiento del fenó-

meno de la ferroelectricidad, como la fuente de una inusualmente alta constante dieléctrica de cerámicas policristalinas (titanato de bario, $BaTiO_3$), desde entonces ha habido una sucesión continua de nuevos materiales y desarrollos tecnológicos, que han llevado a un importante número de aplicaciones industriales y comerciales que pueden ser acreditadas directamente a este fenómeno. Entre estas aplicaciones se encuentran condensadores de alta constante dieléctrica, piezoeléctricos y transductores ultrasónicos, filtros de radio y comunicación, dispositivos de vigilancia, transductores de diagnóstico médico, encendedores de gas, sensores e interruptores, motores ultrasónicos, válvulas electro-ópticas, entre otras aplicaciones.

Perovskita es el nombre de la estructura del mineral titanato de calcio ($CaTiO_3$). La mayoría de las cerámicas piezoeléctricas útiles, tales como titanato de bario ($BaTiO_3$), titanato de plomo ($PbTiO_3$), Zirconato-Titanato de Plomo ($PbZr_{1-x}Ti_xO_3$), Zirconato-Titanato de Plomo dopado con Lantano (PLZT), niobato de potasio ($KNbO_3$), sodio-niobato de potasio ($K_xNa_{1-x}NbO_3$), tantalato-niobato de potasio ($KTa_xNb_{1-x}O_3$), tienen estructura de tipo perovskita, un esquema de dicha estructura se puede ver en la figura 2.2.

Uno de los logros más importantes y notables en el campo de las cerámicas ferroeléctricas es el desarrollo de materiales ferroeléctricos transparentes de PLZT, por Haertling y Land en 1971. La mayoría de los trabajos de investigación se han dirigido a la fase trigonal de PLZT con la composición de x (es decir, la relación de Zr/Ti es 65/35 y la cantidad de dopaje con La es de 6 a 9 para composición de 6-9/65/35) como se muestra en la figura 2.1. Estas cerámicas de óxido tienen la fórmula química general ABO_3 , donde O es oxígeno, A representa un catión con un radio iónico grande, y B un catión con un radio iónico más pequeño comparable al oxígeno. La figura 2.3 muestra la celda unitaria de tipo perovskita PLZT (por ejemplo, A es Pb^{2+} o La^{3+} , B es Zr^{4+} o Ti^{4+} y O es O^{2-}). El hecho de que a este grupo también se le denomine de los Octaedros de Oxígeno se puede observar en la figura 2.4, donde se puede ver que los átomos de Titanio se encuentran rodeados de Octaedros de Oxígeno [6, 30].

2.1.1. Polarización

Cuando un dieléctrico se coloca en un campo eléctrico, las cargas eléctricas en sus moléculas se redistribuyen microscópicamente, dando como resultado una polarización macroscópica. La redistribución de carga microscópica se produce de diferentes maneras (ver figura 2.5).

A nivel macroscópico las diferencias entre los diversos mecanismos de polarización no importan. Un vector de polarización macroscópica por unidad de volumen presente,

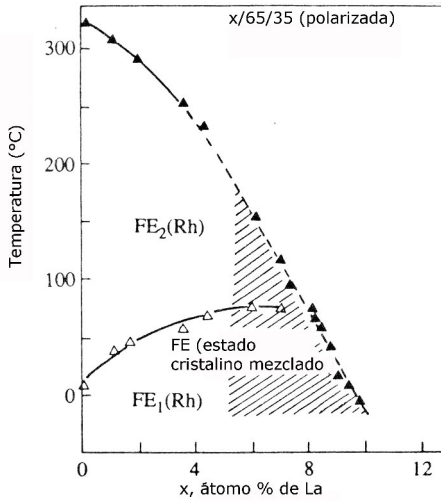


Figura 2.1. Diagrama de fase de PLZT de composición x/65/35 a diferentes temperaturas [30].

describe el estado de polarización macroscópica del material como lo describe la ecuación 2.1.

$$P = \lim_{\Delta\nu \rightarrow 0} \frac{\sum \Delta\nu P_{Micro}}{\Delta\nu} \quad (2.1)$$

En un material dieléctrico puede aparecer un momento dipolar por varios motivos. Uno de esos motivos es la distribución asimétrica de los distintos iones en las moléculas, lo que provoca que cada molécula presente un momento dipolar permanente. Si dichas moléculas se organizan de forma que sus momentos dipolares no se compensen entre sí, el material en sí tendrá un momento dipolar no nulo permanente incluso en ausencia de un campo eléctrico externo. Macroscópicamente, se dice que presenta una polarización espontánea. El vector de polarización neto es el momento dipolar por unidad de volumen, y también es proporcional a la carga por unidad de volumen. Estas cargas aparecen en el electrodo de la superficie del sensor. Mientras el material está en equilibrio, en su interior existe un campo eléctrico contrario al momento dipolar, es decir, un campo de despolarización, generado por las fuerzas eléctricas que ligan los electrones a sus respectivos átomos y las fuerzas intramoleculares que mantienen los iones unidos entre sí. Este campo de despolarización neutraliza las cargas aparecidas sobre la superficie del sensor. Sin embargo, si aplicamos a un material de este tipo, un cambio homogéneo en su temperatura, los iones de las moléculas pueden variar su distancia o incluso su orientación, modificando así el dipolo eléctrico que forma cada molécula, y por tanto, la polarización neta del material. Esta polarización neta será diferente de la que presentaría el material en equilibrio, y no será compensada por el campo de despolarización natural del material. Podemos decir que hay un exceso de cargas en la superficie del sensor, que será proporcional a la temperatura.

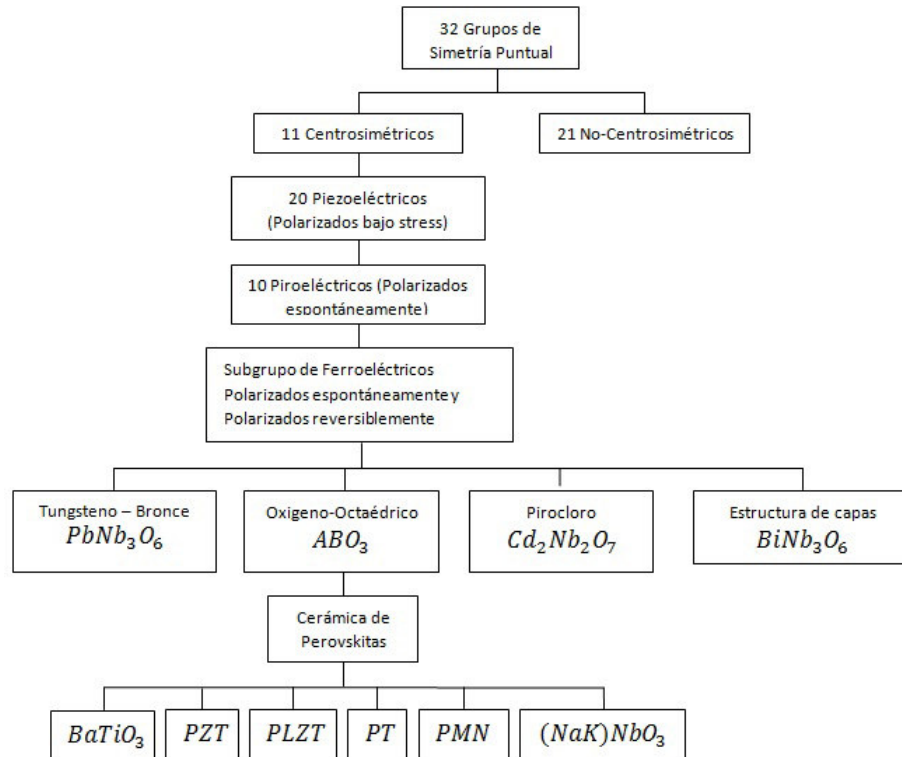


Figura 2.2. Interrelación de piezoeléctrico y subgrupos sobre la base de simetría [13].

2.1.2. Propiedades eléctricas

Efecto piezoeléctrico

Los experimentos muestran que en ciertos materiales la polarización también puede ser inducida por cargas mecánicas. La figura 2.6(a) muestra tal fenómeno llamado el efecto piezoeléctrico directo. La polarización puede ser inducida en un ángulo, por ejemplo, perpendicular a la carga mecánica aplicada, dependiendo de la anisotropía del material, y es llamada polarización inducida. Cuando se aplica un voltaje a un material que posee el efecto piezoeléctrico directo, el material se deforma. Esto se llama efecto piezoeléctrico inverso (ver figura 2.6(b)). Si un material es un piezoeléctrico, depende de su distribución de carga microscópica. Por ejemplo, la distribución de carga en la figura 2.7(a) no presenta polarización, sin embargo, cuando se deforma como en la figura 2.7(b), resulta en una polarización neta [20, 29].

Efecto piroeléctrico

La piroelectricidad es la generación de un momento dipolar en un material aislante debida a un cambio homogéneo de temperatura.

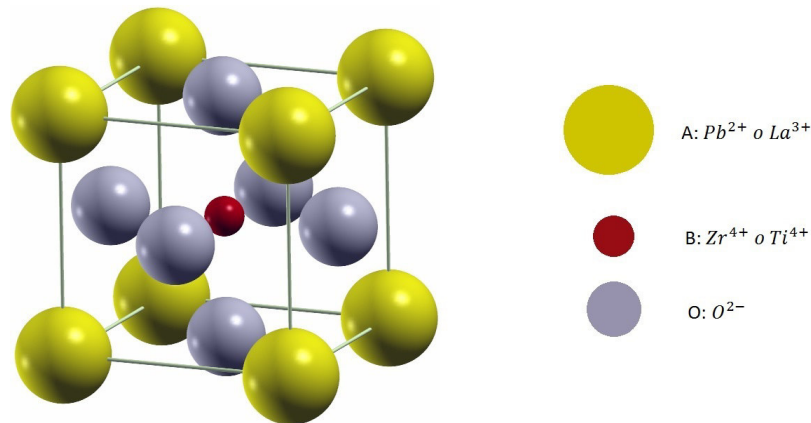


Figura 2.3. Perovskita ABO_3 , celda unidad para PZT o PLZT.

Dada la similitud entre las causas del efecto piroeléctrico y las del efecto piezoeléctrico, hay una gran cantidad de materiales piezoeléctricos que son piroeléctricos. Este doble comportamiento (piro y piezoeléctrico) de los materiales piroeléctricos puede plantear dificultades para su uso como sensor de temperatura, ya que pueden actuar como micrófonos captando ondas acústicas. La diferencia fundamental entre los cristales piroeléctricos y los piezoeléctricos está en el comportamiento de los iones bajo determinadas circunstancias, en algunos el movimiento de los iones tiene lugar en dos direcciones opuestas, los efectos de una y otra dirección se compensan y no tiene lugar ninguna polarización eléctrica. En ciertos cristales algunas direcciones están relacionadas con la dirección opuesta, pero hay otras que no lo están. Las direcciones que no se relacionan con la opuesta se denominan direcciones polares. El efecto piroeléctrico sólo se puede manifestar en los cristales que tengan direcciones polares, y por tanto no puede darse en ningún cristal que presente un centro de simetría. En cualquier cristal piezoeléctrico (aunque no tenga una dirección polar) pueden aparecer tensiones mecánicas debidas a un calentamiento no homogéneo y por tanto una dilatación irregular, y tales tensiones, al ser heterogéneas en relación a la estructura del cristal, no serán compensadas por la simetría y pueden provocar también un desplazamiento de cargas debidas a las propiedades piezoeléctricas del cristal.

2.1.3. Propiedades Piezoeléctricas de PLZT

Como se mencionó anteriormente, el proceso de polarización es el elemento crítico para ser capaz de utilizar el efecto piezoeléctrico en una cerámica ferroeléctrica. Sin polarización, la cerámica está inactiva, aunque cada uno de los cristales individuales es piezoeléctrico sí mismo. Con polarización, sin embargo, la cerámica se vuelve extremadamente útil,

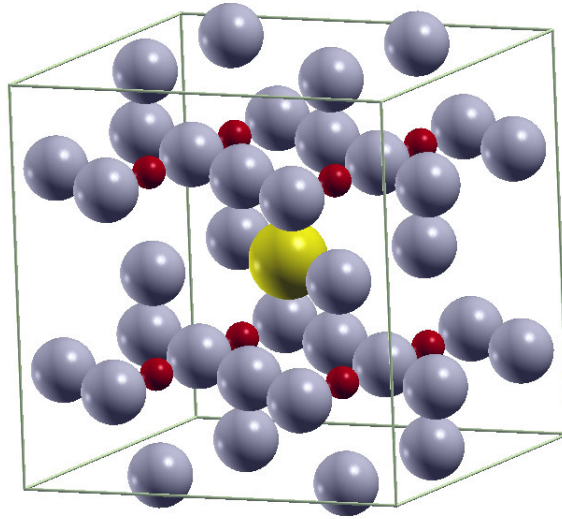


Figura 2.4. Octaedros de Oxígeno en la estructura tipo Perovskita.

siempre que no se caliente por encima de su temperatura de Curie (T_C), donde pierde su polarización y toda la orientación producida por el proceso de polarización.

Dos efectos son operativos en cristales piezoeléctricos, en general, y en cerámicas ferroeléctricas, en particular. El efecto directo (designado como un generador) se identifica con el fenómeno por el cual la carga eléctrica (polarización) se genera a partir de una tensión mecánica, mientras que el efecto inverso (designado como un motor) se asocia con el movimiento mecánico generado por la aplicación de un campo eléctrico. Ambos efectos se ilustran en la figura 2.8 para una fácil comprensión de los principios. Las ecuaciones básicas que describen estos dos efectos en lo que se refiere a las propiedades eléctricas y elásticas son:

$$D = dE + \epsilon^T E(\text{generador}) \quad (2.2)$$

$$S = s^E T + dE(\text{motor}), \quad (2.3)$$

donde D es el desplazamiento dieléctrico (se puede considerar igual a la polarización), T la deformación, E el campo eléctrico, S la tensión, d el coeficiente piezoeléctrico, s el coeficiente de elasticidad (inverso del módulo de elasticidad), y ϵ la constante dieléctrica (permitividad). Los superíndices indican una cantidad mantenida constante: en el caso de ϵ^T , la tensión se mantiene constante, lo que significa que el elemento piezoeléctrico es mecánicamente sin restricciones, y, en el caso de la s^E , el campo eléctrico se mantiene constante, lo que significa que los electrodos en el elemento están en cortocircuito. Las

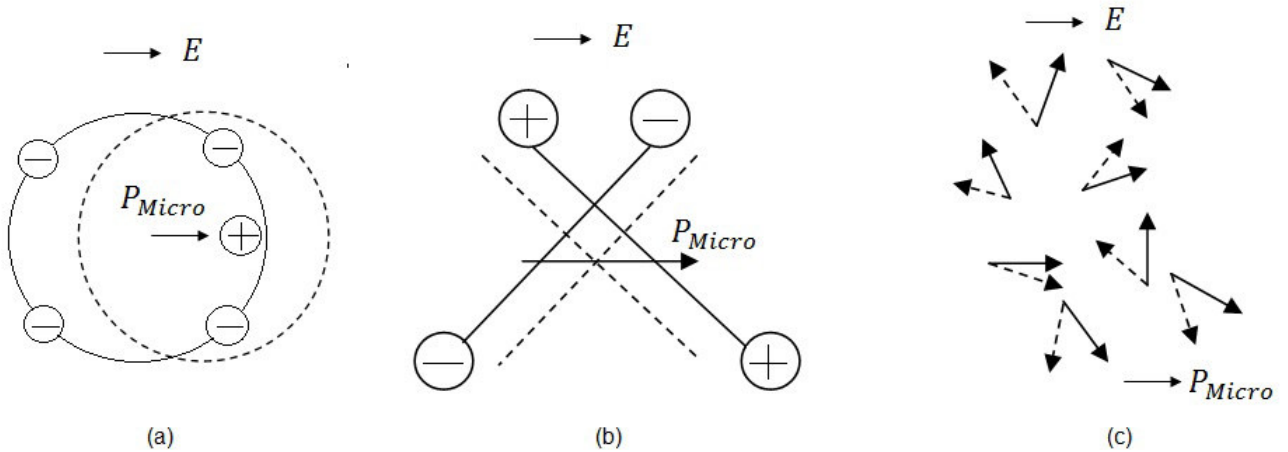


Figura 2.5. Polarización Microscópica: (a) electrónica, (b) iónica, (c) orientación.

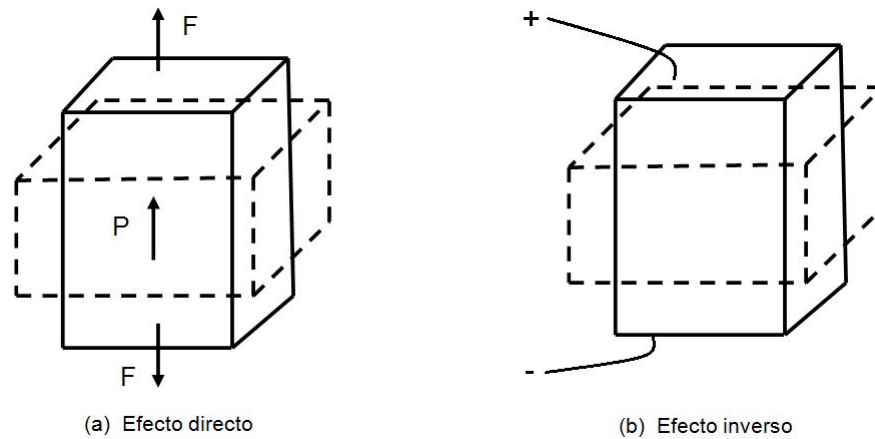


Figura 2.6. Efectos piezoeléctrico macroscópico.

ecuaciones 2.4 y 2.5, en forma de matriz, en realidad describen un conjunto de ecuaciones que relacionan estas propiedades a lo largo de diferentes orientaciones del material. Basta decir que, porque se trata de un sólido piezoeléctrico, las ecuaciones 2.4 y 2.5 se refieren propiedades dadas, tales como desplazamiento eléctrico (polarización) y la tensión tanto a los estados mecánicos y eléctricos del material. Por otra parte, estas propiedades son cantidades de dirección, y, por lo tanto, generalmente se especifican con subíndices para identificar las condiciones en las que se determinan, por ejemplo, d_{31} indica que este coeficiente piezoeléctrico refiere a la generación de la polarización (efecto directo) en los electrodos perpendiculares a la dirección 3 o vertical y a la deformación aplicada mecánicamente en la dirección 1 o lateral; d_{33} indica la polarización generada en la dirección 3 cuando se aplica la deformación en la dirección 3. Relaciones típicas para este coeficiente

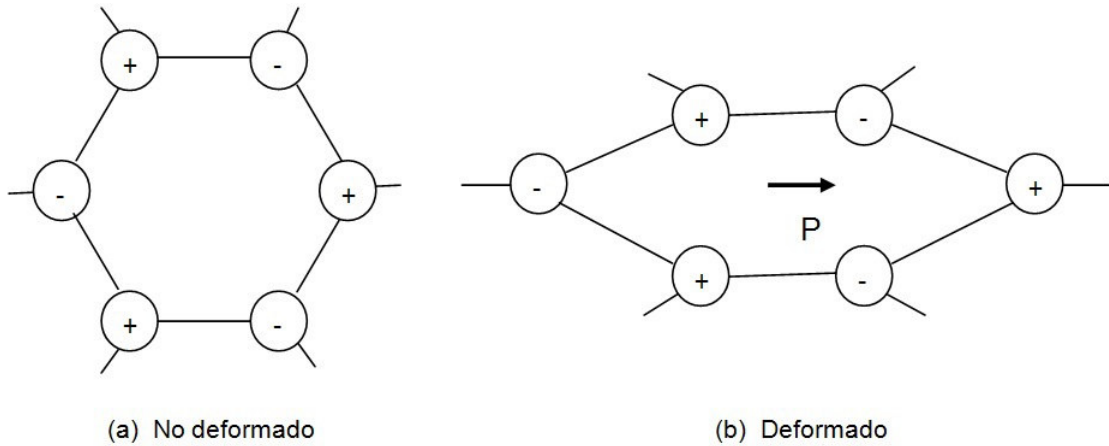


Figura 2.7. Origen de el efecto piezoeléctrico directo.

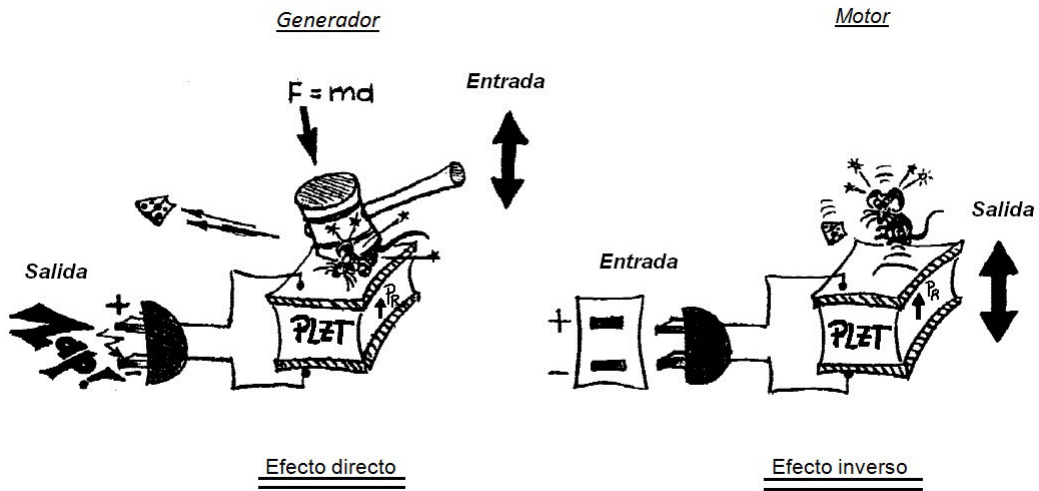


Figura 2.8. Efectos piezoeléctrico en cerámicas ferroeléctrica.

son:

$$D_3 = d_{33}T_3(\text{efecto directo}) \quad (2.4)$$

$$S_3 = d_{33}E_3 (\text{efecto inverso}), \quad (2.5)$$

donde los coeficientes d son numéricamente iguales en ambas ecuaciones. Los coeficientes d suelen expresarse como $10^{-12}C/N$ para el efecto directo y $10^{-12}m/V$ para el efecto inverso. Los coeficientes d altos son deseables para los materiales que se utilizan en los dispositivos de movimiento o de vibración, como la bocina que produce el sonido de las sirenas.

Además de los coeficientes d , los coeficientes de circuito abierto g también se usan para evaluar las cerámicas piezoeléctricas por su capacidad para generar grandes cantidades de

tensión por unidad de voltaje de entrada. La constante g se relaciona con con la constante d a través de la relación

$$g = \frac{d}{K\epsilon_0}, \quad (2.6)$$

donde K es la constante dieléctrica relativa y ϵ_0 la permitividad del vacío ($8.854 \times 10^{-12} F/m$). Por lo tanto, una alta constante g es posible si el material tiene un alto coeficiente d o una baja constante g si tiene una alta constante K , son generalmente materiales ferroelectricos duros que no cambian su polarización fácilmente y poseen valores más bajos de K . Los cuales se utilizan en dispositivos tales como encendedores portátiles de gas.

El factor de acoplamiento piezoeléctrico (por ejemplo, k_{33} , k_{31} , y k_p) es una conveniente y directa medición de la fuerza total del efecto electromecánico, es decir, la capacidad de la cerámica transductora para convertir una forma de energía a otra. Se define como la raíz cuadrada de la relación de la producción de energía en forma eléctrica a la entrada total de energía mecánica (efecto directo), o la raíz cuadrada de la relación de la energía disponible en forma mecánica a la entrada total de energía eléctrica (efecto inverso). Debido a que la conversión de energía mecánica a eléctrica (o viceversa) es siempre incompleta, k es siempre menor que la unidad. Los valores de k mayores son los más deseables y buscados constantemente en nuevos materiales. Para las cerámicas, k_p es una medición típica utilizada en la comparación de materiales, y presentan valores que van de 0.35 para $BaTiO_3$ a tan alto como 0.72 para PLZT. Todas las propiedades mencionadas aquí pueden considerarse en un material cerámico piezoeléctrico, que es, en realidad, un material cerámico ferroeléctrico polarizado. Durante el proceso de polarización, hay una pequeña expansión del material a lo largo del eje de polarización y una ligera contracción en las direcciones perpendiculares a la misma. La intensidad del campo de polarización, a menudo en combinación con temperatura elevada, siempre por de bajo a la temperatura de Curie, es un factor importante en la determinación de la medida de la alineación y, por lo tanto, de las propiedades resultantes. La alineación nunca es completa; sin embargo, dependiendo del tipo de estructura cristalina involucrados, la minuciosidad de polarización puede ser bastante alta, y van desde 83 % para la fase tetragonal a 86 % para la fase romboédrica, y al 91 % para la fase ortorrómbica, cuando se compara con los valores de un solo cristal. Debido a que todos los cuerpos de las cerámicas son macroscópicamente isotrópicos en el "sinterizado" deben ser polarizados para hacerlos útiles como materiales piezoeléctricos, todos ellos son ferroeléctricos así como piezoeléctrico [13].

2.1.4. Propiedades Piroeléctricas de PLZT

Aunque el efecto piroeléctrico en materiales cristalinos se conoce desde hace muchos siglos, ha sido tan sólo en las últimas cuatro décadas que este efecto ha sido estudiado en cerámicas ferroeléctricas. Este efecto se produce en los materiales polares y se manifiesta como un cambio en la polarización como una función de la temperatura. Esto se traduce en una reducción de la carga estática requerida para la compensación del momento dipolar en el aumento de la temperatura y viceversa en la disminución de la temperatura; Por lo tanto, el cambio en el voltaje de los electrodos del material es una medida del cambio en la polarización del material debido a la energía térmica absorbida.

Las cerámicas, en muchos casos, se consideran mejores opciones para las aplicaciones de imágenes térmicas que los materiales cristalinos con altos coeficientes piroeléctricos debido a su menor costo, su disponibilidad, la facilidad de procesamiento, y una buena estabilidad. Estos materiales en formas de bulto y de capa fina se utilizan en productos comerciales con aplicaciones en vigilancia nocturna, y las aplicaciones de seguridad.

2.2. Técnica Fotopiroeléctrica

La técnica fotopiroeléctrica es una técnica fototérmica que nos ayuda en la caracterización óptica y térmica de diversos materiales, en donde la radiación electromagnética, que produce el efecto fototérmico, incide ya sea sobre la muestra, llamada configuración PPE directa (BPPE) [7, 23] para determinar el parámetro térmico de la difusividad térmica (α), mientras que cuando incide directamente sobre el sensor se denomina configuración inversa (FPPE) [8] y se puede utilizar para determinar la efusividad térmica (e).

La expresión teórica de la señal piroeléctrica en la configuración inversa, de la cual se muestra un esquema en la figura 2.9, se expresa como la ecuación 2.7,

asumiendo que la muestra es térmicamente gruesa $l_s \gg \mu_s$ [18, 21]

$$V(f) = \frac{E(\beta + g\sigma_p)}{\sigma_p^2 l_p} \left[\frac{(1 - e^{\sigma_p l_p})(1 + b) + (1 - b)(e^{-\sigma_p l_p} - 1)}{(1 - b)(g - 1)e^{-\sigma_p l_p} + (1 + b)(1 + g)e^{\sigma_p l_p}} \right]. \quad (2.7)$$

donde

$$E = \frac{\beta I_0}{2\kappa_p(\beta^2 - \sigma_p^2)},$$

haciendo

$$C = \frac{E(\beta + g\sigma_p)}{\sigma_p^2 l_p},$$

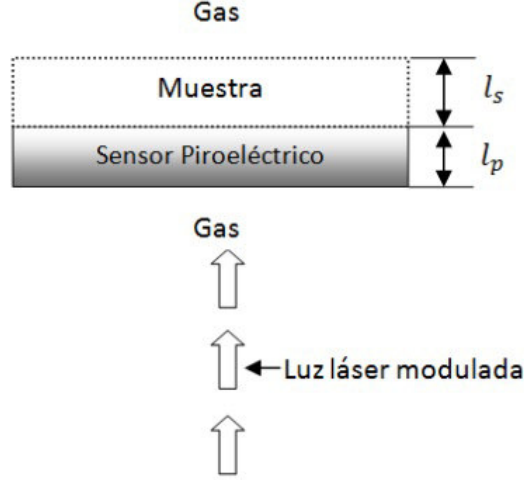


Figura 2.9. Configuración inversa.

siendo C un parámetro de ajuste, el cual depende de cada sensor, nos queda [21]

$$V(f) = C \times \left[\frac{(1 - e^{\sigma_p l_p})(1 + b) + (1 - b)(e^{-\sigma_p l_p} - 1)}{(1 - b)(g - 1)e^{-\sigma_p l_p} + (1 + b)(1 + g)e^{\sigma_p l_p}} \right]. \quad (2.8)$$

Donde: $V(f)$ es la señal de salida del piroeléctrico, α_p la difusividad térmica del piroeléctrico, $\sigma_j = \frac{(1+i)}{\mu_j}$; $\mu_j = \sqrt{\frac{\alpha_j}{\pi f}}$ la longitud de difusión térmica l_j es espesor y subíndice $j = p, s$, se refiere al piroeléctrico y muestra, respectivamente, $b = \frac{e_s}{e_p}$, la razón de la efusividades de la muestra y del piroeléctrico y $g = \frac{e_g}{e_p}$, la razón de la efusividades del gas (aire) y del piroeléctrico.

En el análisis del parámetro de efusividad con la cerámica como nuestro transductor piroeléctrico, nuestro modelo debe considerar que el piroeléctrico y la muestra son térmicamente gruesos, donde la señal PPE esta dada por [2]

$$V(f) = \frac{V_0}{b_{gp} + 1} \left[\frac{e^{\sigma_p l_p} + R_{sp} e^{-\sigma_p l_p} - (1 + R_{sp})}{e^{\sigma_p l_p} - R_{sp} R_{gp} e^{-\sigma_p l_p}} \right]. \quad (2.9)$$

donde V_0 es un factor que depende del coeficiente del sensor piroeléctrico, el flujo de la radiación incidente, l_p el espesor del piroeléctrico.

La difusividad térmica de (α) está relacionada con otros parámetros térmicos, calor específico por unidad de volumen, la conductividad térmica (k), y efusividad térmica (e),

$$\alpha = \frac{k}{\rho C}; e = \sqrt{k \rho C} \quad (2.10)$$

donde ρ es la densidad del material.

R_{ij} representa el coeficiente de reflexión de las ondas térmicas entre dos medios donde, $b_{ij} = \frac{e_i}{e_j}$:

$$R_{ij} = \frac{b_{ij} - 1}{b_{ij} + 1} \quad (2.11)$$

donde los subíndice $i, j = g, s, p$, se refiere al gas, muestra y piroeléctrico, respectivamente.

Si asumimos que el sensor piroeléctrico es térmicamente grueso, entonces podemos aproximar en 2.9, $e^{\sigma_p l_p} \approx 0$, y se obtiene que la señal PPE normalizada respecto a la señal del sensor sin muestra está dada por:

$$V(f) = \frac{V_0}{b_{gp} + 1} (1 - (1 + R_{sp})e^{-\sigma_p l_p}) \quad (2.12)$$

La fase de la señal definida por 2.12 es:

$$\tan \theta = \frac{(1 + R_{sp})e^{\frac{-l_p}{\mu_p}} \sin(\frac{l_p}{\mu_p})}{1 - (1 + R_{sp})e^{\frac{-l_p}{\mu_p}} \cos(\frac{l_p}{\mu_p})} \quad (2.13)$$

Una inspección de la ecuación 2.13 lleva a las siguientes observaciones:

- 1 La fase de la señal normalizada depende de los parámetros térmicos y geométricos del sensor piroeléctrico, de la efusividad térmica de la muestra, de la frecuencia.
- 2 La fase normalizada es una función de la frecuencia, su amplitud decrece con el aumento de la frecuencia.
- 3 La fase normalizada θ pasa a través de 0 cuando $\frac{l_p}{\mu_p} = n\pi$, con $n = 1, 2, 3, \dots$

En cuanto al punto 3, el valor más pequeño para el que la fase de la señal de PPE se convierte en cero es

$$\frac{l_p}{\mu_p} = \pi \quad (2.14)$$

Sustituyendo $\mu_p = \sqrt{\frac{\alpha_p}{\pi f}}$, se obtiene α_p por la expresión:

$$\alpha_p = \frac{f_0 l_p^2}{\pi} \quad (2.15)$$

De la ecuación 2.13, se puede observar que, para una frecuencia dada, se puede calcular R_{sp} , una vez que se conoce α_p :

$$R_{sp} = \frac{\tan \theta}{[\sin(\frac{l_p}{\mu_p}) + \cos(\frac{l_p}{\mu_p}) \tan \theta]e^{\frac{-l_p}{\mu_p}}} - 1 \quad (2.16)$$

Entonces, es posible derivar e_s de acuerdo con la siguiente relación:

$$\frac{e_s}{e_p} = \frac{1 + R_{sp}}{1 - R_{sp}} \quad (2.17)$$

La Amplitud de la señal definida por 2.12 es:

$$|V_n| = \{[(1 + R_{sp})e^{-\frac{l_p}{\mu_p}} \sin(\frac{l_p}{\mu_p})]^2 + [1 - (1 + R_{sp})e^{-\frac{l_p}{\mu_p}} \cos(\frac{l_p}{\mu_p})]^2\}^{1/2} \quad (2.18)$$

La derivada de esta amplitud como una función de $\frac{l_p}{\mu_p}$ es igual a 0 ($|V_n|$ tiene un máximo) cuando $\frac{l_p}{\mu_p} = \frac{3\pi}{4}$. Este resultado es válido en una frecuencia f_1 para el que la difusividad térmica del material piroeléctrico está dada por

$$\alpha_p = \frac{16 l_p^2 f_1}{9 \pi} \quad (2.19)$$

Para la señal piroeléctrica en la configuración directa de la cual se muestra un esquema en la figura 2.10, asumiendo que nuestra muestra es ópticamente opaca y térmicamente gruesa se expresa como la ecuación 2.20 [24],

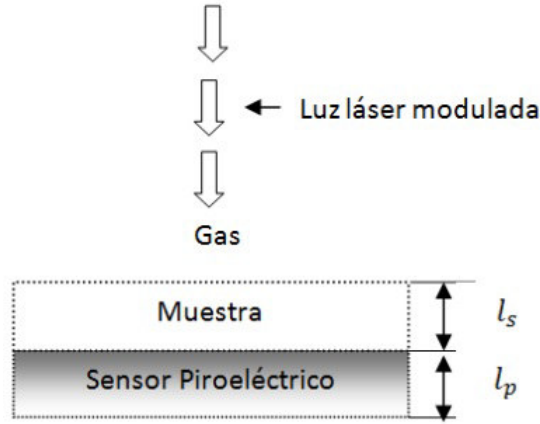


Figura 2.10. Configuración directa.

$$V = A \left(\frac{\eta_s \alpha_p}{k_p (1 + b_{sp}) \omega_0} \right) e^{-a_s l_s} e^{-i[\frac{\pi}{2} + a_s l_s]} \quad (2.20)$$

donde se observa que la señal depende principalmente del producto de $a_s l_s$. Siendo l_s el espesor de la muestra, el cual es el parámetro que varía, A es un factor instrumental, η_s es la eficiencia de conversión no radiativa para la absorción en el sólido, α_s la difusividad de la muestra, k_p la conductividad térmica del piroeléctrico, $b_{sp} = \frac{k_s a_s}{k_p a_p}$ es la razón del

producto de la conductividad y el coeficiente de la difusión térmica y ω es la frecuencia angular del haz del láser. Cuando el experimento está funcionando a frecuencia fija del haz de luz modulada, A es constante, así como todas las condiciones antes de la primera exponencial en 2.20, todos esos términos se pueden unir en una constante B , por lo tanto, la tensión de salida se puede expresar como

$$V = B e^{-a_s l_s} e^{-i[\frac{\pi}{2} + a_s l_s]} \quad (2.21)$$

La ecuación 2.21 muestra que es posible obtener la difusividad térmica de la muestra (α_s) de una manera sencilla expresando la pendiente del logaritmo de la amplitud de la señal de PPE como función de l_s , de la misma manera la difusividad térmica de la muestra se podría obtener por medio de la pendiente de la fase de la señal PPE también en función de l_s . Otra manera igual de sencilla para conocer la difusividad térmica de la muestra es a través de la fase de la señal PPE es en función de \sqrt{f} para un espesor de muestra conocido.

2.3. Técnica de Celda Fotoacústica Abierta

Por medio de esta técnica se mide experimentalmente la difusividad térmica.

Es esta CFA la esencia del experimento y es sobre la cual se hace un estudio físico de sus propiedades y funcionamiento a la hora de hacer incidir el laser modulado sobre la muestra. Las ecuaciones obtenidas del análisis matemático junto con las mediciones hechas con los instrumentos electrónicos permiten calcular la difusividad térmica de la muestra en cuestión. La celda fotoacústica es un micrófono electret. En la figura 2.11 se puede ver un micrófono electret típico del que se usa en esta técnica. Este micrófono electret es un micrófono tipo condensador cuya membrana y placa posterior ya vienen precargados eléctricamente. Esto le da la ventaja de que no se necesite fuente de alimentación para su funcionamiento. Sin embargo, la amplificación inmediata de la señal y su envío a los instrumentos de medición requiere de circuitos electrónicos complementarios y la energía necesaria para su funcionamiento.

De esta manera se tiene que la celda fotoacústica es el propio micrófono electret, en el sentido de que la muestra a estudiar se coloca sobre la abertura y, la cavidad del micrófono funge como cámara acústica teniendo así un volumen muy pequeño y sin transductores extras. Esto permite una medición directa y la consecución de una mayor relación señal-ruido [2]. En la figura 2.12 se puede ver una representación de la sección transversal de la CFA. La base metálica y el diafragma están pre cargados eléctricamente lo que significa que

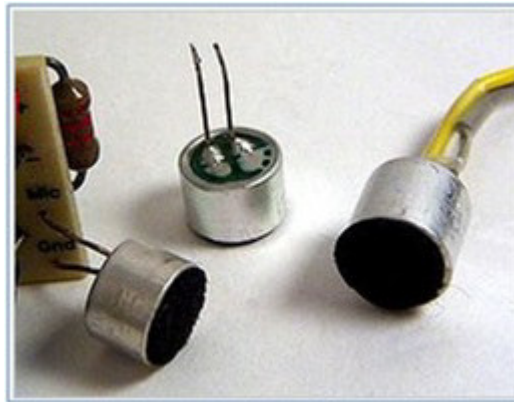


Figura 2.11. Micrófono electret.

ya existe una diferencia de potencial inicial. El voltaje V se mide a través de la resistencia R que une a la base metálica con el diafragma. Este voltaje V es acondicionado para luego ser enviado a la PC. El fenómeno sucede como sigue: primero el laser modulado incide sobre la muestra entonces la muestra se calienta intermitentemente a la misma frecuencia.

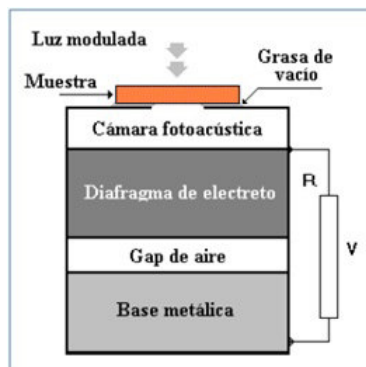


Figura 2.12. Sección transversal de la CFA.

Luego el calentamiento intermitente de la muestra provoca que se transmita una onda acústica en el aire que hay entre la muestra y el diafragma. Cuando la señal acústica (con la misma frecuencia) incide sobre el diafragma se provoca que ésta oscile alrededor de su posición inicial. Esta oscilación del diafragma hace que la distancia entre el diafragma y la base metálica cambie a la misma frecuencia. Como el diafragma y la base metálica forman un capacitor de placas paralelas ya precargadas eléctricamente entonces el voltaje entre estas placas cambia u oscila como lo hace la frecuencia alrededor de un voltaje inicial.

En la figura 2.13 se muestra un esquema de la sección transversal del micrófono electret el cual permite hacerle un estudio de sus propiedades físicas.

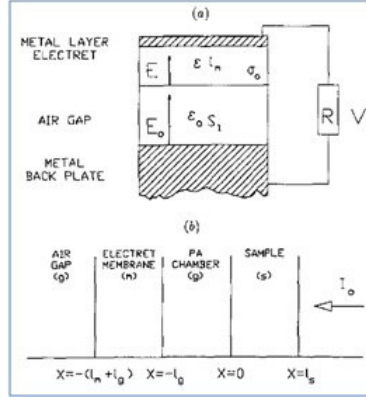


Figura 2.13. Representación del micrófono electret usado para el estudio de sus propiedades eléctricas, ópticas y térmicas.

Considerando que el diafragma y la base metálica forma un capacitor de placas paralelas circulares y que el diafragma oscila alrededor de su posición inicial se encuentra que la salida de voltaje es [3]

$$V = \frac{l_m \sigma_0}{l_b \varepsilon + l_m \varepsilon_0} \frac{i\omega RC}{1 + i\omega RC} e^{i\omega t} \quad (2.22)$$

donde (ver parte (b) de la figura 2.13): l_m = espesor del diafragma, σ_0 = densidad de carga superficial de las placas del micrófono, l_b = longitud mínima entre las placas, ε = permitividad eléctrica del material de la membrana, ε_0 = permitividad eléctrica del vacío, ω = frecuencia angular con la cual oscila la membrana del micrófono y que es la misma que la frecuencia de incidencia del laser, R = resistencia que se conecta a la membrana y a la base metálica y C = capacitancia eléctrica entre las placas.

Es importante notar que en base a la ecuación 2.22 se concluye que el micrófono equivale eléctricamente a un circuito RC en paralelo con una fuente de corriente que es proporcional a la razón de cambio de la deflexión de la membrana. Basados en que la parte de gas es térmicamente gruesa lo que significa que $e^{-l_s a_s} \approx 0$ y la frecuencia de modulación es mayor que 10 Hz, además de que la muestra es ópticamente opaca lo que significa que $e^{-\beta l_s} \approx 0$ y que $r \gg 1$ y el tiempo de relajación térmica de la muestra τ es despreciable para las muestras, entonces la ecuación de la respuesta de señal del micrófono se reduce a

$$V_{opc} = \frac{i\omega RCV_0}{1 + i\omega RC} \frac{1}{1 + i\omega\tau} \frac{I_0 e^{i\omega t}}{T_0 l_g \sigma_g k_s \sigma_s \sinh l_s \sigma_s} \quad (2.23)$$

donde la primera parte de la 2.23 es la función de respuesta eléctrica del micrófono, $\tau_E = RC$ es la constante de tiempo eléctrica, $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia de modulación, $\sigma_j = (1+i)a_j$ es el coeficiente complejo de difusión térmica; $i = \sqrt{-1}$, $a_j = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_j}}$ es el coeficiente

de difusión térmica, l_j es el espesor, y subíndice $j = m, s, g$, se refiere a la membrana, muestra y gas, respectivamente.

Para muestras térmicamente gruesas lo que significa que $\sigma_s l_s \gg 1$, entonces

$$V_{opc} = \frac{i\omega RC V_0}{1 + i\omega RC} \frac{1}{1 + i\omega\tau} \frac{I_0 e^{-l_s \sigma_s} e^{i\omega t}}{T_0 l_g \sigma_g k_s \sigma_s} \quad (2.24)$$

colocando la ecuación en forma polar y tomando el módulo de la señal de amplitud, tenemos una función de ajuste en función de la frecuencia

$$|v_{opc}| = \frac{K 2\pi f RC}{\sqrt{1 + [2\pi f RC]^2}} e^{-l_s \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}}} \quad (2.25)$$

donde vemos que

$$|v_{opc}| \propto e^{-l_s \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}}} \quad (2.26)$$

siendo nuestro parámetro de ajuste $p_2 = l_s \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_s}}$ tenemos que

$$\alpha_s = \pi \left(\frac{l_s}{p_2} \right)^2 \quad (2.27)$$

A los datos que se obtienen de las mediciones se les ajusta la curva 2.25. De esta manera se determina el parámetro p_2 y se le utiliza con la ecuación 2.27 para determinar la difusividad de la muestra α_s .

2.4. Técnica de Espectroscopia Fotoacústica

La técnica de Espectroscopia fotoacústica (PAS, por sus siglas en inglés) es ideal para medir la energía absorbida la cual se mide mediante la detección de las fluctuaciones de presión en forma de ondas de sonido. Con esta técnica se facilita la obtención del espectro de absorción de los materiales opacos (gases, líquidos, sólidos, polvos, geles, películas delgadas), PAS también está encontrando una amplia aplicación en el análisis de materiales biológicos tales como plantas, sangre, piel, tumores, ya que depende de las propiedades térmicas, así como ópticas de la muestra, y proporciona información diferente a partir de mediciones de reflectancia. El uso de la PAS se ha convertido en una herramienta importante porque es una técnica no destructiva, sin contacto y no analítica. Además de que su uso para medir los espectros de absorción óptica tiene ventajas sobre las mediciones de transmisión habituales debido a características importantes como el hecho de que la luz dispersada no perturba las mediciones de manera significativa. Las propiedades ópticas

de las muestras pueden ser fácilmente investigadas con esta técnica porque ofrece mínima o ninguna preparación de la muestra. La técnica PAS como se puede observar en la figura 2.14 consiste en la medición del calor producido por la absorción de luz en la muestra analizada, dicha luz debe de ser monocromática y modulada en frecuencia. La luz es modulada a una frecuencia adecuada de forma tal que la muestra absorba la mayor cantidad de luz posible para poder obtener una señal fotoacústica de amplitud adecuada, el flujo de calor resultante se detecta como las fluctuaciones de presión dentro de una celda fotoacústica cerrada mediante el uso de un micrófono.

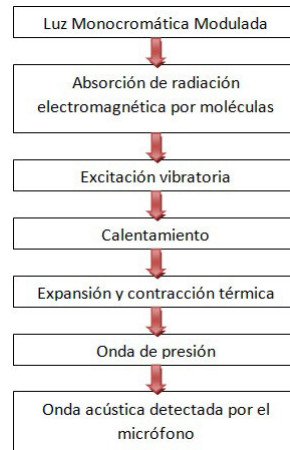


Figura 2.14. Principio de experimento Fotoacústica.

2.5. Diabetes Mellitus

La diabetes mellitus es una enfermedad crónica degenerativa en la que los valores sanguíneos de glucosa se encuentran por encima de unos valores considerados normales. Al nivel de glucosa en sangre se le denomina glucemia. Entre las principales causas de la Diabetes Mellitus tenemos:

- * Obesidad.
- * Consumo elevados de grasas y azúcares.
- * Herencia genética.

Las concentraciones de glucosa en sangre varían durante el día. Aumentan después de cada comida, recuperándose los valores normales aproximadamente después de dos horas. Los niveles normales de glucosa en sangre son de $70-110 \frac{mg}{dl}$ en ayunas y $70-140 \frac{mg}{dl}$ después

de los alimentos. Cuando los niveles de glucosa en sangre no se encuentran dentro de los niveles normales, pero tampoco son lo suficientemente elevados como para diagnosticar diabetes, se habla de prediabetes; cuando se tiene Glucosa Alterada en Ayunas (GAA): glucemia en ayunas de $100 - 125 \frac{mg}{dl}$ y/o con valores de glucosa a las dos horas de la sobre carga oral (PTOG) de $140 - 199 \frac{mg}{dl}$. La ADA (American Diabetes Association) considera que el valor de HbA1c (Hemoglobina glicosilada o Hemoglobina A1c, es un diagnóstico y control del paciente con diabetes, la A1c es una prueba que determina los niveles de azúcar en sangre promedio durante varios meses) del 5.7%-6.4% es útil para identificar los sujetos con prediabetes.

La diabetes mellitus tipo 1 puede ocurrir a cualquier edad, pero se diagnostica con mayor frecuencia en niños, adolescentes o adultos jóvenes, se manifiesta cuando el páncreas pierde su capacidad de producir la hormona insulina. Con la diabetes tipo 1 el mismo sistema inmune de la persona ataca y destruye las células del páncreas que producen insulina. Una vez que esas células son destruidas, la producción de insulina resulta insuficiente para los procesos fisiológicos del cuerpo y, el paciente precisa de la administración periódica y continuada de insulina. Según la ADA, los pacientes menores de 19 años deben intentar mantener un nivel de azúcar en sangre A1C por debajo del 7.5%.

En la diabetes mellitus tipo 2 el páncreas continúa produciendo insulina, incluso a veces en exceso. Sin embargo, el organismo desarrolla una resistencia a sus efectos. El principal factor de riesgo de este tipo de diabetes es la obesidad. El estilo de vida, y la actividad física son, por tanto, fundamentales en la prevención y control de este tipo de diabetes. Los valores de glucosa en ayunas debe ser un máximo de $130 \frac{mg}{dl}$ y después de las comidas menos de $180 \frac{mg}{dl}$.

El índice glucémico de un alimento refleja la velocidad con la que eleva el nivel de glucosa sanguínea cuando es consumido. Los de menor índice glucémico tales como frutas, vegetales o alimentos integrales, provocan un aumento más lento de la misma y por ende, ayudan a controlar con más efectividad a la glucosa de la sangre.

La Asociación Americana de la Diabetes (American Diabetes Association) recomienda que el consumo de las grasas saturadas, para las personas con diabetes, se mantenga en un 10% de las calorías, ya que diversos estudios concluyen que su consumo disminuye la respuesta de la sangre a la insulina, elevan el colesterol en la sangre y aumentan el riesgo de las cardiopatías. El consumo total de grasa y aceite debería basarse en los niveles de colesterol del individuo, en su control de azúcar en la sangre, y su estilo de vida. Algunos ejemplos de grasas y aceites "más saludables" (bajos en grasas saturadas y colesterol, y con más grasas monosaturadas), son fundamentalmente aquellos que ayudan a regular el metabolismo hidrocárbónico y que tienen acción preventiva cardiovascular, como los

aceites vegetales con alto contenido en ácido oleico (oliva extra virgen y girasol alto-oleico) o los aceites de semillas, margarinas vegetales, frutos secos (en especial nueces y almendras), los pescados y aceite de hígado de bacalao, que son muy ricos en ácidos grasos poliinsaturados y fitoesteroles, y por tanto beneficiosos como preventivos cardiovasculares, pueden también ser útiles en la prevención de la micro y macro-angiopatía del diabético.

Capítulo 3

Desarrollo

3.1. Fabricación

Las cerámicas fueron elaboradas utilizando el método cerámico convencional de mezcla de óxidos para la producción de las cerámicas piezoeléctricas en el laboratorio 10 de la Sección de Bioelectrónica del Departamento de Ingeniería Eléctrica, del CINVESTAV [11, 12]. El método consiste en las siguientes etapas de fabricación de cerámicas:

Paso 1 Balanceo químico de la ecuación

Paso 2 Cálculo de los compuestos a utilizar

Paso 3 Molienda llamada Molienda Humeda, con alcohol etílico

Paso 4 Prensado a baja presión, para ponerlo en forma de pastilla ($1,000 \frac{Kg}{cm^2}$)

Paso 5 Precocido, a la mitad de la temperatura de fusión del compuesto que estamos utilizando

Paso 6 Aglutinado, Moler nuevamente con un aglutinante (en este caso Alcohol Polivinílico)

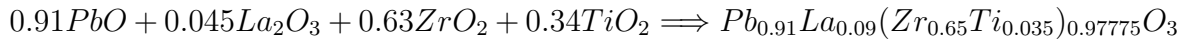
Paso 7 Moldeado, dar la forma final del compuesto (el prensado es a alta presión $3,500 \frac{Kg}{cm^2}$)

Paso 8 Proceso de sinterizado o de densificación, se somete a un proceso térmico hasta una temperatura del 80 % de su fusión

Paso 9 Proceso de terminado

- (a) Pulido del material (dejandolo en las dimensiones finales)
- (b) Colocación de electrodos
 - Por pintura de conductora
 - Por evaporación de metales
- (c) Polarizar las cerámicas
- (d) Se coloca en un medio dieléctrico (aceite de silicona)

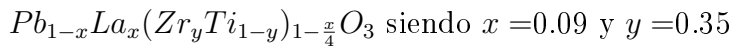
Cálculo de la composición para obtener la siguiente formulación:



Óxido	Peso Molecular (g)	Pureza (%)
<i>PbO</i>	203.112	99
<i>La₂O₃</i>	14.661	99.9
<i>ZrO₂</i>	78.292	99
<i>TiO</i>	27.329	99

Tabla 3.1. Compuestos utilizados en la fabricación de las cerámicas PLZT (9/65/35).

La formulación de mezcla de óxido utilizada para la elaboración de la cerámica ferroeléctrica PLZT es:



Las materias primas, (óxidos en forma de polvo) se mezclaron con un molino electrónico (Pulverisette 2 , Fritsch) durante 20 minutos , se añadieron algunas gotas de alcohol polivinílico en una proporción de 0.075 *ml* por cada gramo de mezcla . A continuación, el polvo resultante se presiona , con una carga de 3,500 $\frac{kg}{cm^2}$, con el fin de obtener los discos de 10 *mm* de diámetro y 2 *mm* de espesor . Estos discos se sinterizaron en aire con una velocidad de calentamiento de 5 $^{\circ}C/min$ hasta llegar a 600 $^{\circ}C$, y a continuación, la velocidad de calentamiento se aumentó a 10 $^{\circ}C/min$ hasta llegar a 1,200 $^{\circ}C$ por una hora en un crisol de platino. Una vez que fueron sinterizados se obtuvieron cerámicas en forma de disco, una de ellas fue pulida hasta alcanzar un espesor final de 756 μm .

Esta cerámica fue polarizada bajo un campo eléctrico de corriente continua de 3.0 $\frac{kV}{mm}$ en una hora, en un baño de aceite de silicona y después por el método de evaporación de metales fueron colocados los electrodos de oro en la cerámica pulida , con un grosor de 10 *nm*. La cerámica PLZT (9/65/35) resultante se utilizará como sensor piroeléctrico

en la configuración experimental TWRC en configuración directa con el fin de obtener la difusividad térmica de líquidos: Glucosa y Orina de pacientes y en su configuración inversa para la obtención de la difusividad térmica del piroeléctrico y efusividad térmica de los líquidos.

3.2. Montajes para medición

3.2.1. Caracterización Térmica

Las ecuaciones 2.7 y 2.15 muestran que es posible llevar a cabo mediciones simples de la efusividad y difusividad térmica de la cerámica y las ecuaciones 2.12 y 2.21 muestran que es posible llevar a cabo mediciones simples de la efusividad y difusividad térmica de muestras. El proceso consiste en medir mediante un piroeléctrico, en nuestro caso una cerámica PLZT, la señal fotopiroeléctrica de este en función de la frecuencia y del espesor de la muestra respectivamente. Haciendo un ajuste de los datos experimentales de la amplitud, en escala semilogarítmica y de la fase, ambos en función de l_s , a la ecuación 2.21 es posible determinar la difusividad térmica de la pendiente de dicha ecuación lineal. Los montajes experimentales a utilizar en estas mediciones se muestran en las figuras 3.1 y 3.2.

La figura 3.1 consiste en un láser semiconductor (BWTEK) con una longitud de onda de 785 nm y una potencia de hasta 500 mW . La luz modulada en intensidad y frecuencia se hace incidir en una cara del piroeléctrico mientras que en la otra se coloca la muestra. La frecuencia de modulación de la luz se hace variar de forma tal que la muestra pase de ser térmicamente delgada a térmicamente gruesa. Los datos obtenidos son normalizados con la señal del sensor sin muestra para eliminar compensar los factores instrumentales. En la medición de la efusividad se incrementa la frecuencia de modulación de la luz de 10 mHz a 50 Hz con pasos del 5%.

La figura 3.2 consiste en un láser semiconductor con una longitud de onda de 670 nm (BWTEK) y una potencia de hasta 300 mW . La muestra es colocada en un contenedor que se ubica sobre el piroeléctrico, mediante un tubo de vidrio herméticamente cerrado por medio de una hoja fina de cobre altamente conductora (lo que lo hace de ella un generador de ondas térmicas), y se encuentra sellado para evitar que las muestras penetren en la cámara de generación de la señal fototérmica, debido a que el generador de ondas térmicas se sumerge en las muestras mencionadas. Mediante el acoplamiento mecánico del tubo de vidrio a un motor de pasos e introduciendo dicho tubo al contenedor de nuestra muestra, se hace posible variar el espesor de la muestra que existe entre nuestra fuente de calor y

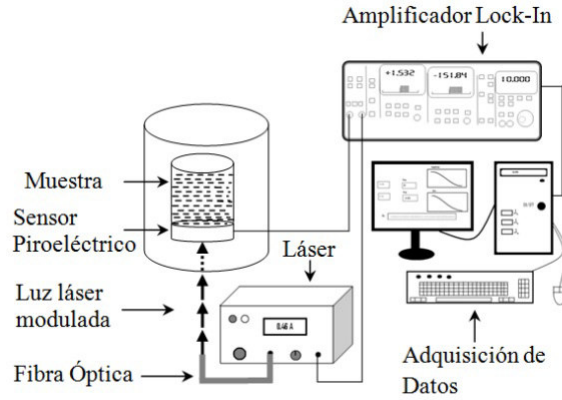


Figura 3.1. Montaje de configuración inversa para la medición de efusividad de muestras y sensor, y difusividad del sensor.

el piroeléctrico.

El sensor piroeléctrico consiste de una cerámica PLZT de $756 \mu m$ de espesor con electrodos de oro en ambos lados. La señal de tensión que genera el sensor piroeléctrico es amplificada mediante un amplificador Lock-in.

En el cálculo de la difusividad, el incremento del espesor de la muestra (paso en el motor) es de $2 \mu m$ con una frecuencia de modulación de $4.4 Hz$, todas las mediciones a realizarse se llevan a cabo a temperatura de $22 ^\circ C$.

La adquisición de los datos y el control de la frecuencia y el motor se realizan mediante un programa en LabVIEW. Los datos obtenidos de la medición con la configuración inversa se ajustan a la ecuación 2.7 programada en el Software Gnuplot, donde la ecuación 2.7 es ajustada a los datos experimentales obteniendo la efusividad de la cerámica, así como su error relativo. Los datos obtenidos de la medición con la configuración inversa son sometidos al mismo procedimiento, utilizando en este caso a la ecuación 2.13 programada en el Software Matlab, de esta forma se obtiene la efusividad de cada una de las muestras y la difusividad de la cerámica, y de igual manera su error relativo. Los datos obtenidos de la medición con la configuración directa son ajustados a la ecuación compleja 2.21. Usando el logaritmo de la Amplitud y la fase en radianes, ambas con respecto a la variación de espesor de la muestra, hacemos un ajuste lineal tanto en Amplitud como en Fase utilizando el Software Origin 8.0 [10], obteniendo una pendiente que nos representa el coeficiente de difusión térmico a , teniendo que la difusividad está dada por $\alpha = \frac{\pi f}{a^2}$ siendo f la frecuencia de la luz incidente y a la pendiente calculada.

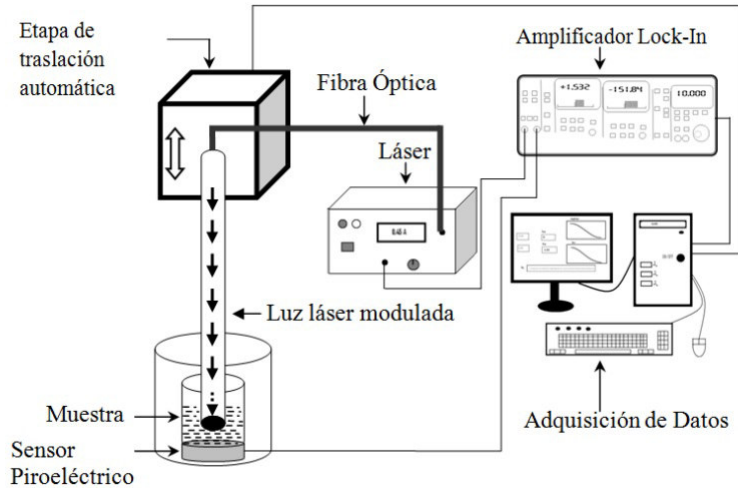


Figura 3.2. Montaje de configuración directa para la medición de difusividad de muestras líquidas.

3.2.2. Caracterización Térmica por Celda Fotoacústica Abierta

En la figura 3.3 se muestra un esquema del montaje experimental típico de CFA (Celda Fotoacústica Abierta). Se pueden ver los diferentes dispositivos utilizados en este experimento.

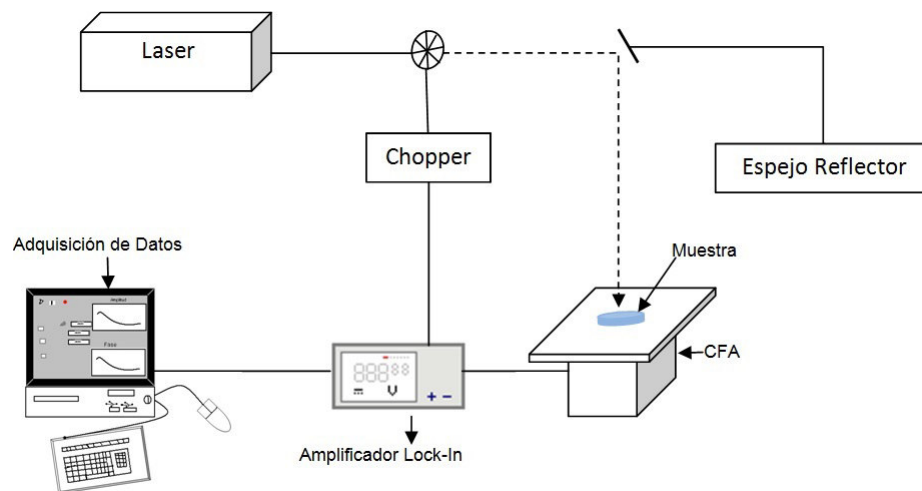


Figura 3.3. Configuración experimental típica de CFA: Fuente de láser, chopper y su control, lock-in, PC y la CFA.

El rayo láser proveniente de la fuente es modulado (convertida en pulsos a frecuencias determinadas) por el disco del chopper, el láser modulado se refleja por un espejo y luego incide sobre la muestra a estudiar (cerámica PLZT). A su vez, esta muestra se encuentra

sobre una CFA que es un micrófono electret. La PC y el lock-in sirven para medir, controlar la velocidad del chopper y para adquirir los datos experimentales necesarios. Como la muestra se calienta y enfría intermitentemente según la frecuencia a la que le incide el laser modulado, entonces el aire que se encuentra debajo de la muestra se expande y se contrae a la misma frecuencia. Esto lleva a una oscilación de la membrana de la CFA que es leída por los instrumentos electrónicos como una señal acústica, recordando que un micrófono es un transductor de variaciones de presión de su entorno, a señales eléctricas.

3.2.3. Caracterización Óptica

Los espectros de absorción óptica se obtuvieron en el rango de 300 a 800 nm de longitud de onda. El dispositivo experimental consiste en una lámpara de Xenón de 1000W (Oriel), un chopper mecánico de frecuencia variable, fijada en 17 Hz, un monocromador, un micrófono de condensador. La señal fotoacústica (PA) proveniente del micrófono es conectada a la entrada del canal de señal del amplificador lock-in (SR-850), que tiene una interfase con la computadora personal, mostrando la amplitud y fase de la señal en función de la longitud de onda. Para tener en cuenta la señal del espectro de emisión de la lámpara de xenón, la señal es normalizada respecto a la señal que se obtiene del espectro de absorción óptica de una muestra de polvo de grafito. La configuración experimental se muestra en la figura 3.4

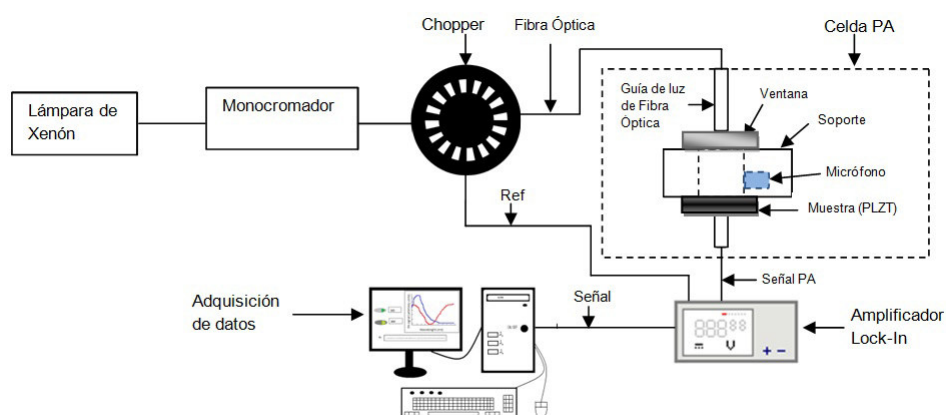


Figura 3.4. En esta figura se puede ver los elementos utilizados en una configuración experimental típica de Espectroscopía Fotoacústica.

3.3. Preparación de Muestras (Agua-Glucosa)

Las soluciones acuosas se prepararon mediante la mezcla de glucosa y agua bi-destilada, se prepararon diferentes concentraciones. Las cantidades de glucosa adecuados (x % W / v) se diluyeron en 20 ml de agua bi-destilada, con el fin de obtener de obtener una mezcla homogénea, se agita magnéticamente durante 10 minutos a temperatura ambiente usando un Agitador magnético con placa calefactora Mod. ARE, Marca Velp Sci., con una velocidad de 1,200 rpm.

Capítulo 4

Resultados

Las Figuras 4.1y 4.2 muestran los ajustes (en línea continua) de la expresión teórica, en la configuración de detección inversa (ecuación compleja 2.7), a los datos experimentales (círculos y cuadrados vacíos). Los ajustes se realizaron tanto en Amplitud como en Fase para obtener una efusividad térmica de la cerámica PLZT de $506.654 \frac{W s^{1/2}}{m^2 K}$, con un error relativo de 0.953 %.

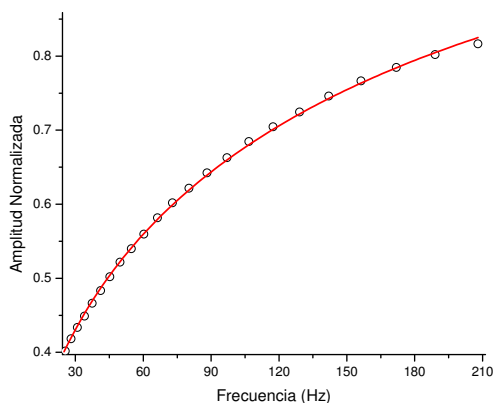


Figura 4.1. Amplitud de la Señal PPE en función de la frecuencia, que tiene como muestra a la cerámica PLZT y PVDF como sensor PE, la línea continua representa el mejor ajuste de la ecuación 2.7 a los datos experimentales.

La difusividad térmica de la cerámica ferroeléctrica PLZT se determinó mediante el uso de procedimiento de punto máximo PPE a partir de los datos experimentales de Amplitud y del procedimiento cruce de cero PPE a partir de los datos experimentales de fase como se observa en la figura 4.3. Los valores de difusividad térmica de la cerámica PLZT obtenidos de las muestras de referencia, glicerol y etilenglicol se indican en la tabla 4.1.

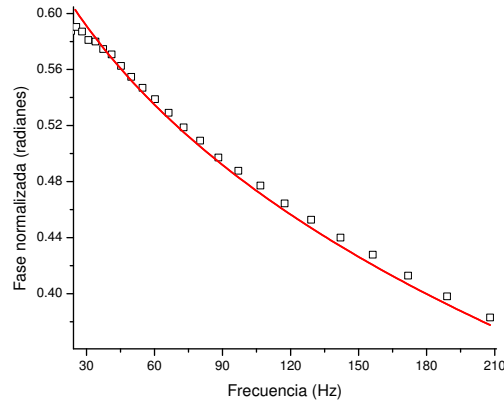


Figura 4.2. Fase de la señal PPE en función de la frecuencia, que tiene como muestra a la cerámica PLZT y PVDF como sensor PE, la línea continua representa el mejor ajuste de la ecuación 2.7 a los datos experimentales.

Tabla 4.1. Difusividad térmica de PLZT en configuración FPPE.

Muestra	$\alpha_{Ampl}(10^{-7}m^2 \cdot s^{-1})$	$\alpha_{Fase}(10^{-7}m^2 \cdot s^{-1})$
Glicerol	5.53	5.00
Etilenglicol	5.06	5.17

El espectro de absorción óptica mostró que la cerámica tipo PLZT con un voltaje de polarización de $3.0 \frac{kV}{mm}$ presenta una mayor absorción de la luz en la región UV del espectro electromagnético como se puede ver en la figura 4.4.

Las propiedades térmicas de varios aceites vegetales tales como soya, maíz, y aceites comerciales de aguacate, entre otros se obtuvieron mediante el uso de una técnica fotopiroeléctrica como se indican en la tabla 4.2. La configuración fotopiroeléctrica inversa, se utilizó para obtener la difusividad térmica de las muestras de aceite. La ecuación teórica para la señal de fotopiroeléctrica en esta configuración, como una función de la frecuencia de modulación de la luz incidente, se ajustó a los datos experimentales a fin de obtener la difusividad térmica de estas muestras, en ambas configuraciones se usan sensores PVDF's. Los resultados obtenidos están de acuerdo con la difusividad térmica reportada para otros aceites vegetales, la configuración fotopiroeléctrica directa, se utilizó para obtener la difusividad térmica. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

Las figuras 4.5 y 4.6 muestran el comportamiento de la amplitud y la fase de la señal PPE como una función del espesor relativo de la muestra, respectivamente, en el caso de agua destilada, utilizando como detector un sensor PVDF. La línea continua en la

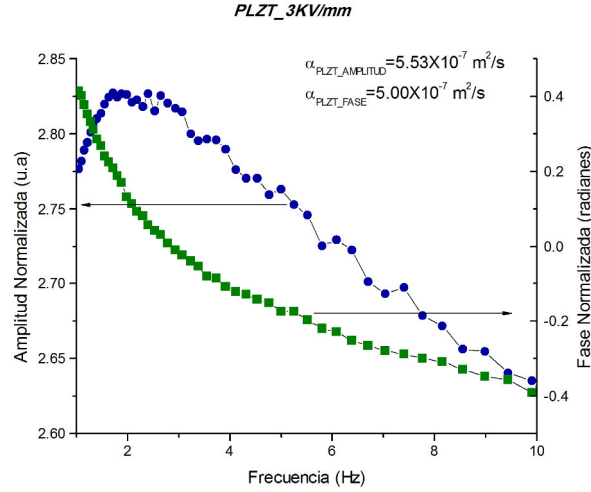


Figura 4.3. Datos de Amplitud y Fase de la Señal PPE experimental de cerámica PLZT a 3.0 kV / mm de voltaje de polarización con la muestra de Etilenglicol.

Tabla 4.2. Difusividades y efusividades térmicas obtenidas por las configuraciones TWRC y IPPE correspondientes de Aceites vegetales.

Muestra	$e_s(W \cdot s^{1/2} \cdot m^{-2} \cdot K^{-1})$	$\alpha_{Ampl}(10^{-8}m^2 \cdot s^{-1})$	$\alpha_{Fase}(10^{-8}m^2 \cdot s^{-1})$	$k_s(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	$\rho_s(Kg/m^3)$
Agua	1583 ± 37	14.17 ± 0.10	14.17 ± 0.24	0.59	998.96 ± 0.2
Aguacate	568 ± 2	8.22 ± 0.05	8.22 ± 0.13	0.16	911.68 ± 0.2
Soya	614 ± 14	8.94 ± 0.25	8.94 ± 0.28	0.18	906.04 ± 0.2
Maíz	490 ± 1	8.92 ± 0.14	8.93 ± 0.20	0.15	918.84 ± 0.2
Oliva	613.69 ± 6.98	5.80 ± 0.04	5.80 ± 0.05	0.15	906.18 ± 0.2
Ajonjolí	614.81 ± 4.23	8.96 ± 0.07	9.06 ± 0.08	0.19	918.78 ± 0.2
Pepita de Uva	550.35 ± 14.14	8.56 ± 0.09	8.60 ± 0.10	0.17	914.78 ± 0.2

Figura 4.5 representa el mejor ajuste del logaritmo natural de la amplitud de (2.21) para el logaritmo natural experimental de amplitud de la señal PPE; también la línea continua en la figura 4.6 corresponde a la mejor ajuste de la fase de (2.21) a la fase de la señal PPE experimental. Las Figuras 4.7 y 4.8 muestran la amplitud y fase de la señal PPE, respectivamente, como una función del espesor relativo de la muestra, mediante el uso de una cerámica PLZT ahora como el detector de PE también para el agua destilada; la línea continua en las figuras 4.7 y 4.8 representa el mejor ajuste de la amplitud y la fase de (2.21) a los datos experimentales de amplitud y de fase de la señal PPE, respectivamente. Como se puede ver, a partir de las figuras 4.5 y 4.7, el rango del espesor relativo de la muestra en la que el modelo teórico (amplitud de (ecuación 2.21)) encaja con los datos experimentales de amplitud, y aumenta al menos $400 \mu m$ cuando el detector

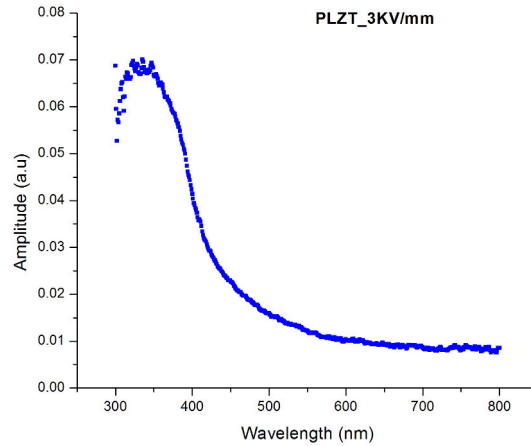


Figura 4.4. Espectro de absorción óptica de cerámica PLZT .

PLZT se utiliza en lugar de PVDF. Este aumento en el rango del espesor relativo, dan como resultados una disminución del porcentaje de error. En el caso de los datos experimentales de fase, el rango del espesor relativo de la muestra, en la que la fase de (ecuación 2.21) encaja con los datos experimentales, se aumenta al menos $500 \mu m$, cuando el detector PLZT se utiliza en lugar del detector de PVDF (véanse las figuras 4.6 y 4.8). Con el fin de corroborar la mejora de las mediciones en la configuración TWRC, cuando el sensor PLZT se utiliza en lugar del sensor de PVDF, la difusividad térmica de otras muestras líquidas (glicerol, etilenglicol, y aceite de oliva) se obtuvieron usando el mismo procedimiento descrito previamente, los resultados en la comparación de la difusividad térmica obtenidos se muestran en la Tabla 4.3. En el uso como detectores de PE a una cerámica PLZT y un sensor PVDF; se puede observar que los valores obtenidos con PLZT están cerca de los valores obtenidos con PVDF; sin embargo, un incremento en la precisión se puede observar, así como una reducción de los errores. Es común que, en PPE montajes experimentales, donde se usa un sensor de PVDF, es necesario utilizar un preamplificador antes de enviar la señal de PPE para el amplificador lock-in [1, 15], mientras que, en la configuración experimental propuesto con PLZT como sensor, este dispositivo puede omitirse debido a la señal de alta PPE proporcionada por el detector PLZT. También varios autores han utilizado $LiTaO_3$ o $LiNbO_3$ PE cerámica en lugar de PVDF láminas debido a su rigidez y mayor punto de Curie [26]. En el caso de $LiTaO_3$ algunos autores han demostrado con resultados donde el espesor relativo para muestras líquidas variaron alrededor de $200 \mu m$ [26]; en este rango la fase de la señal PPE tiene un comportamiento lineal en función de l_s , de acuerdo con la ecuación 2.21, y en nuestro caso el comportamiento lineal de la fase de

la señal PPE, como una función del espesor relativo l_s , oscila alrededor de $900 \mu m$, lo que permite una mayor rango de ajuste de la ecuación teórica (2.21) a los datos experimentales y, como consecuencia, el error de este accesorio tendería a un error inferior. También en el presente estudio el \ln (amplitud de la señal PPE) tiene un comportamiento lineal, como una función de l_s relativa, en un rango que alcanza alrededor de $600 \mu m$; a continuación, también la amplitud de señal PPE puede ser utilizado para obtener la difusividad térmica de la muestra con un error menor.

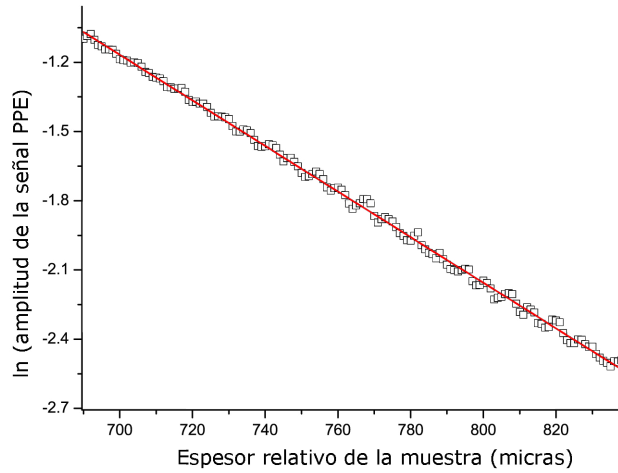


Figura 4.5. Amplitud de la señal PPE como una función del espesor relativo, que tiene agua como una muestra y PVDF como PE detector, la línea continua representa el mejor ajuste de la ecuación 2.21 a los datos experimentales.

Tabla 4.3. Difusividades térmicas de líquidos analizados.

Muestra	PLZT		PVDF		Literatura
	$\alpha_{Ampl}(10^{-8}m^2 \cdot s^{-1})$	$\alpha_{Fase}(10^{-8}m^2 \cdot s^{-1})$	$\alpha_{Ampl}(10^{-8}m^2 \cdot s^{-1})$	$\alpha_{Fase}(10^{-8}m^2 \cdot s^{-1})$	
Agua	14.23 ± 0.049	14.141 ± 0.057	14.13 ± 0.13	14.15 ± 0.12	14.16 [10]
Glicerol	9.19 ± 0.050	9.20 ± 0.033	19.22 ± 0.14	9.22 ± 0.26	9.22 [15]
Etilenglicol	19.19 ± 0.062	9.18 ± 0.030	9.17 ± 0.28	9.18 ± 0.11	9.18 [15]
Acite de Oliva	8.91 ± 0.043	8.76 ± 0.025	8.76 ± 0.053	8.90 ± 0.071	8.81 [15]

La técnica fotopiroeléctrica ha demostrado ser un método adecuado para medir parámetros térmicos de muestras líquidas, como primer paso para desarrollar un sistema de medición para determinar la concentración de glucosa en la sangre, se midieron mezclas de agua-glucosa usando las configuraciones fotopiroeléctrica inversa y directa, por medio de

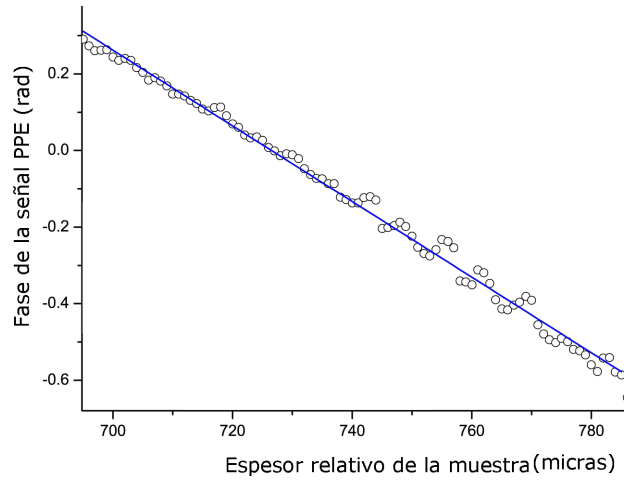


Figura 4.6. Fase de la señal PPE como una función del espesor relativo, que tiene agua como una muestra y PVDF como PE detector, la línea continua representa el mejor ajuste de la ecuación 2.21 a los datos experimentales.

las cuales se obtuvieron las propiedades térmicas tales como la efusividad y la difusividad térmica de las diferentes concentraciones de glucosa en agua, a temperatura ambiente. Los resultados obtenidos son mostrados en la tabla 4.4.

En la Figura 4.9 muestra el ajuste (línea continua) de la ecuación compleja 2.7 en amplitud y fase, a los datos experimentales (círculos), como una función de la frecuencia. De este ajuste se obtiene una efusividad de $1559.10 \pm 35.47 (W \cdot s^{1/2} \cdot m^{-2} \cdot K^{-1})$ para una concentración de 0.7 mg/ml de glucosa en agua. La figura 4.10 se refiere a la obtención de la difusividad térmica a partir de la fase de la señal PPE como función de la raíz cuadrada de la frecuencia y usando la ecuación 2.21 para una concentración de 0.7 mg/ml de glucosa en agua.

Tanto las difusividades y las efusividades muestran una ligera tendencia decreciente cuando aumenta la concentración de glucosa, esto puede ser observado en la figura 4.11, en dicha figura la línea se utiliza como referencia visual.

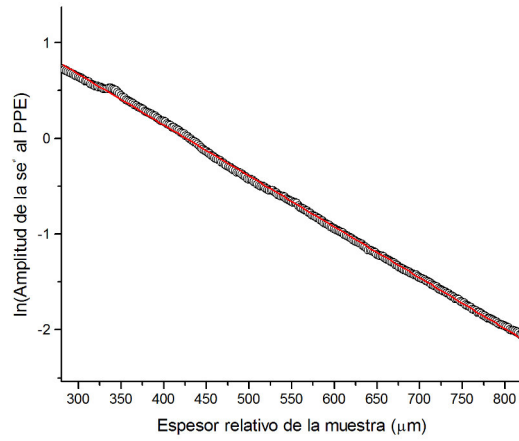


Figura 4.7. Amplitud de la señal PPE como una función del espesor relativo, que tiene agua como una muestra y como detector PE una cerámica ferroeléctrica PLZT, la línea continua representa el mejor ajuste de la ecuación 2.21 a los datos experimentales.

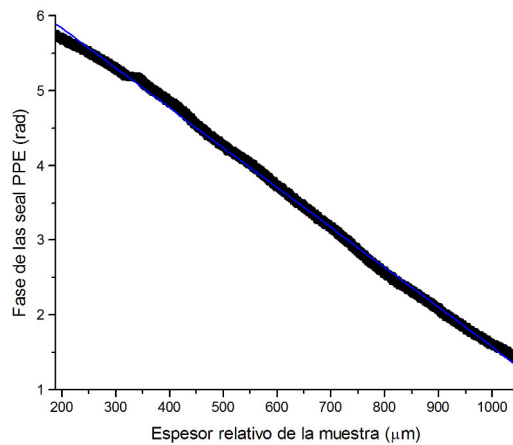


Figura 4.8. Fase de la señal PPE como una función del espesor relativo, que tiene agua como una muestra y como detector PE una cerámica ferroeléctrica PLZT, la línea continua representa el mejor ajuste de la ecuación 2.21 con los datos experimentales.

Tabla 4.4. Difusividades y efusividades térmicas obtenidas por las configuraciones TWRC y IPPE correspondientes de Glucosa-Agua.

Concentración	$e_s(W \cdot s^{1/2} \cdot m^{-2} \cdot K^{-1})$	$\alpha_{Fase}(10^{-7}m^2 \cdot s^{-1})$	$k_s(10^{-2}W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$
0.6	1556.91 ± 33.47	1.64 ± 0.023	0.63
0.65	1567.67 ± 33.56	1.53 ± 0.033	0.61
0.70	1559.10 ± 35.47	1.42 ± 0.054	0.59
0.75	1481.08 ± 24.42	1.65 ± 0.027	0.60
0.90	1477.20 ± 30.44	1.61 ± 0.045	0.59
1.10	1476.47 ± 29.49	1.87 ± 0.035	0.64
1.30	1487.43 ± 30.52	1.38 ± 0.025	0.55
1.50	1476.72 ± 31.72	1.57 ± 0.031	0.58
1.70	1548.06 ± 23.53	1.30 ± 0.027	0.56
1.90	1529.68 ± 26.26	1.37 ± 0.033	0.57
2.10	1526.59 ± 25.51	1.56 ± 0.041	0.60
2.30	1516.21 ± 30.82	1.32 ± 0.020	0.55
2.50	1528.95 ± 28.10	1.66 ± 0.038	0.62
2.70	1555.79 ± 28.41	1.31 ± 0.028	0.56
2.90	1550.03 ± 31.40	1.55 ± 0.025	0.61
3.10	1489.97 ± 24.82	1.31 ± 0.013	0.54
3.30	1540.59 ± 23.03	1.50 ± 0.037	0.60
3.50	1513.99 ± 25.34	1.38 ± 0.015	0.56
3.70	1504.68 ± 20.70	1.59 ± 0.027	0.60
3.90	1525.71 ± 33.29	1.39 ± 0.048	0.57
4.00	1541.63 ± 28.41	1.84 ± 0.031	0.66

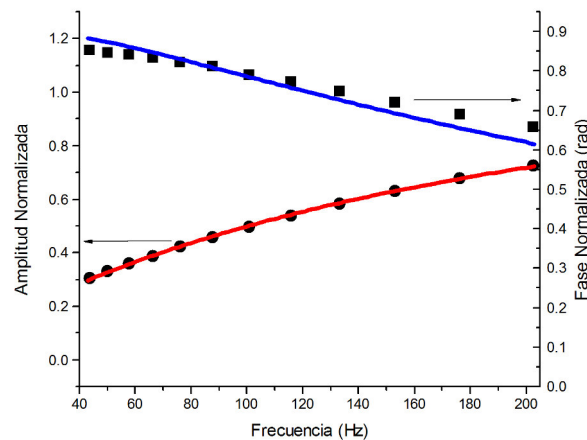


Figura 4.9. Amplitud y Fase de la Señal PPE en función de la frecuencia, que tiene como muestra a la concentración de 0.70 mg/ml de Glucosa-Agua, la línea continua representa el mejor ajuste de la ecuación 2.7 a los datos experimentales.

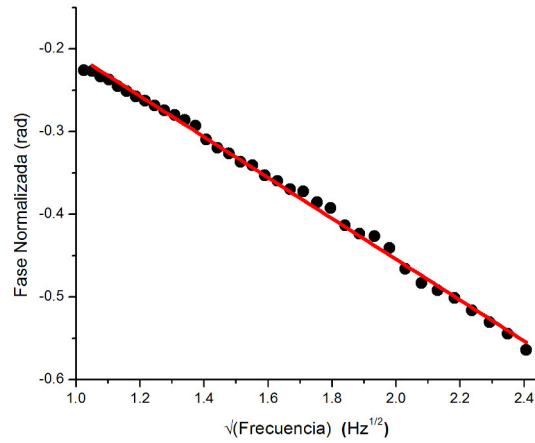


Figura 4.10. Fase de la señal PPE en función de la raíz de la frecuencia, que tiene como muestra a la concentración de 0.70 mg/ml de Glucosa-Agua, la línea continua representa el mejor ajuste de la ecuación 2.21 a los datos experimentales.

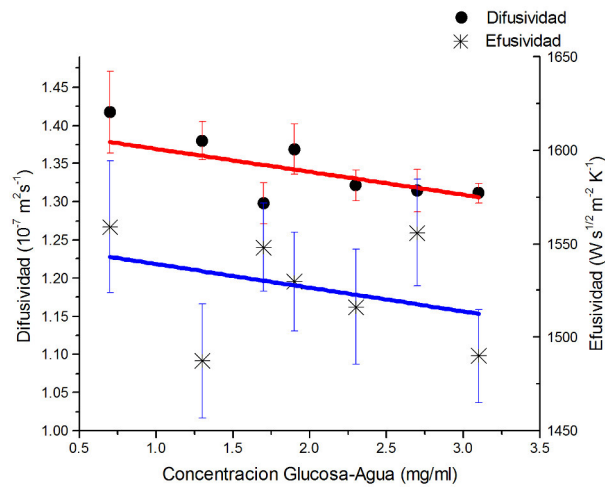


Figura 4.11. Difusividades y efusividades térmicas obtenidas por las configuraciones TWRC y IPPE correspondientes a diferentes concentraciones Glucosa-Agua (se muestran solo algunos valores representativos de diferentes concentraciones de Glucosa-Agua).

Capítulo 5

Conclusiones y perspectivas

Se utilizaron diversos sistemas de medición basados en la técnica fotopiroeléctrica para medir propiedades térmicas. Una cerámica ferroeléctrica fue usada como sensor piroeléctrico comprobándose que estos sensores son más adecuados para la técnica PPE que los sensores PVDF.

Mediante el uso del punto máximo (en amplitud) y cruce por cero (en fase), se obtuvieron valores de difusividad térmica de una cerámica PLZT, los valores obtenidos a partir de ambas técnicas son consistentes.

Se obtuvo una caracterización térmica completa de algunos aceites vegetales empleando dos configuraciones diferentes de PPE se utilizaron con el fin de obtener una caracterización térmica completa de los aceites vegetales. Por medio de la configuración TWRC se obtuvo la difusividad térmica de estos aceites; este parámetro térmico se calculó mediante el ajuste de la ecuación teórica de esta configuración como una función del espesor de la muestra, a los datos experimentales. Por medio de la configuración IPPE se determinó la efusividad térmica, este parámetro térmico se obtuvo en función de la frecuencia de modulación de la luz laser, se ajustó a los datos experimentales para obtener la efusividad térmica de estos aceites. Una caracterización térmica completa de estos aceites, a temperatura ambiente, fue obtenida a partir de la definición de la difusividad térmica ($\alpha = \frac{k}{\rho C}$) y efusividad térmica ($e = \sqrt{k\rho C}$), en términos de k y ρC . Los resultados obtenidos están de acuerdo con las propiedades térmicas reportados para el caso del aceite de oliva y de algunos otros.

Mediante el uso de las configuraciones fotopiroeléctricas directa e inversa se determinó la difusividad y efusividad térmicas de mezclas de glucosa disueltas en agua. Los resultados experimentales muestran una disminución de la difusividad térmica con el aumento de concentración de glucosa. En el caso de efusividad térmica, no es posible establecer una dependencia en función de la concentración; ya que los valores obtenidos se encuentran dentro del rango de incertidumbre. Todos estos resultados arrojan información sobre el

comportamiento de las propiedades térmicas de glucosa en función de la concentración.

Como trabajo futuro se plantea obtener propiedades térmicas de glucosa en sangre o de orina de personas sanas y personas que presentan diabetes mellitus, así como diversas muestras biológicas.

Dentro del campo de caracterización de materiales se plantea realizar estudios de propiedades térmicas de cerámicas PLZT sometidas a diferentes voltajes de polarización.

Dar a conocer diversas propiedades de cerámicas PLZT, que puedan ser útiles para diversas aplicaciones en el campo de la medicina, electrónica, entre otros.

Obtener propiedades térmicas de diferentes muestras en función de la temperatura usando cerámicas ferroeléctricas, también se plantea como trabajo futuro.

Apéndice A

Resultados obtenidos en este trabajo de investigación

A.1. Publicaciones en revistas internacionales

- ★ L. M. Cervantes-Espinosa, F. de L. Castillo-A., G. Lara-Hernández, A. Cruz-Orea, J. G. MendozaAlvarez, J.P. Valcárcel, A. García-Quiroz, “Thermal Characterization, Using the Photopyroelectric Technique, of Liquids Used in the Automobile Industry”, *International Journal of Thermophysics*, Vol. 33, Pags. 1916-1923, 2012.
- ★ G. Lara-Hernández, E. Suaste-Gómez, A. Cruz-Orea, J. G. Mendoza-Alvarez, F. Sánchez-Sinéncio, J. P. Valcárcel, A. García-Quiroz, “Thermal Characterization of Edible Oils by Using Photopyroelectric Technique”, *International Journal of Thermophysics*, Vol. 34, Pags. 962-971, 2013.
- ★ L. M. Cervantes-Espinosa, F. de L. Castillo-Alvarado, G. Lara-Hernández, A. Cruz-Orea, C. Hernández-Aguilar, A. Domínguez-Pacheco, “Thermal Effusivity of Vegetable Oils Obtained by a Photothermal Technique”, *International Journal of Thermophysics*, 2013.
- ★ G. Lara-Hernandez, A. Cruz-Orea, E. Suaste-Gomez, J. J. A. Flores-Cuautle, “Comparative performance of PLZT and PVDF pyroelectric sensors used to the thermal characterization of liquid samples”, *Advances in Materials Science and Engineering*, Vol. 2013.

A.2. Resúmenes de participación en congresos internacionales

- J. Valcárcel, G. Lara-Hernández, A. Cruz-Orea, J. Mendoza-Alvarez, F. Sánchez-Sinécio, A. García-Quiroz, “Thermal characterization of edible oils by using photopyroelectric technique” Book of Abstracts, 19th European Conference on Thermophysical Properties, 28 de Agosto-1 de Septiembre del 2011, Thessaloniki, Grecia. Pag.336.
- J.L. Jiménez-Pérez, J.A. Pescador Rojas, J.P. Valcárcel, G. Lara-Hernández, A. Cruz-Orea, J.G. Mendoza Alvarez, “Thermal diffusivity measurement of mexican edible oils”, Book of Abstracts, 16th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena, 27 de Noviembre- 1 de Diciembre del 2011, Mérida, Yucatán, México. Pag.298.
- G. López-Bueno, G. Lara-Hernández, A. Cruz-Orea, J.P. Valcárcel, A. García-Quiroz, “Thermal characterization of edible oils by using two photopyroelectric configurations”, Book of Abstracts, 16th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena, 27 de Noviembre- 1 de Diciembre del 2011, Mérida, Yucatán, México. Pag.299.
- L. M. Cervantes-Espinosa, F. de L. Castillo-A., G. Lara-Hernández, A. Cruz-Orea, J.P. Valcárcel, A. García-Quiroz, “Thermal characterization, by using photopyroelectric technique, of liquids used in automobile industry”, Book of Abstracts, 16th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena, 27 de Noviembre- 1 de Diciembre del 2011, Mérida, Yucatán, México. Pag.307.
- E. Gallardo-Hernández, F. Nieto-Camacho, A. Domínguez-Pacheco, C. Hernández-Aguilar, A. Cruz-Orea, G. Lara-Hernández, L. M. Cervantes-Espinoza, “Thermal characterization of bio-oil by Photopyroelectric (PPE) technique”, 17th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena, 20-24 de Octubre del 2013, Suzhou, China.
- C. Hernández-Aguilar, A. Domínguez-Pacheco, A. Cruz-Orea, G. Lara-Hernández , E. SuasteGómez, R. Zepeda-Bautista, “Depth Profile of maize (*Zea Mays* L.) seeds by photoacoustic spectroscopy”, 17th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena, 20-24 de Octubre del 2013, Suzhou, China.

- E. Contreras-Gallegos, C. Hernández-Aguilar, F. A. Domínguez-Pacheco, G. Lara-Hernández, A. Cruz-Orea, L. M. Cervantes-Espinosa, E. San Martín-Martínez, “Thermal Characterization of Lubricants for Automobile Engines by using Photopyroelectric Technique “ en el 20th European Conference on Thermophysical Properties, ECTP2014, del 31 de Agosto al 4 de Septiembre del 2014, en PORTO, Portugal.
- G. Lara-Hernandez, J. J. A. Flores-Cuautle, L. M. Cervantes-Espinosa, A. Cruz-Orea, E. Suaste-Gomez, “Thermal and Optical Characterization of PLZT Ferroelectric Ceramics by Photopyroelectric and Photoacoustic Techniques “ en el 20th European Conference on Thermophysical Properties, ECTP2014, del 31 de Agosto al 4 de Septiembre del 2014, en PORTO, Portugal.
- G. Lara-Hernandez, J. J. A. Flores-Cuautle, A. Cruz-Orea, E. Suaste-Gomez, L. M. Cervantes-Espinosa, "Thermal diffusivity as function of pole voltage in PLZT ferroelectrics ceramics by means of front photopyroelectric technique.en el VII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum 2014, del 6 al 10 de Octubre del 2014, en Ensenada, Baja California, México.
- G. Lara-Hernandez, J. J. A. Flores-Cuautle, A. Cruz-Orea, L. M. Cervantes-Espinosa, E. Suaste-Gomez, “Thermal characterization of Glucose- Water mixtures by photopyroelectric techniques” en el First Ibero-American Congress on Surface, Materials and Vacuum Applications, del 21 al 24 de Octubre del 2014, en Natal, Brasil.

Bibliografía

- [1] *Piezo Film Sensors technical Manual*. Norristown, Pennsylvania: Measurement Specialities, Inc, 1999.
- [2] D. Dadarlat S. Delenclos C. Kolinsky A. Hadj Sahroui, S. Longuemart y J. M. Buisine. *Review of Scientific Instruments*, 73:2766, 2002.
- [3] B.B.J. Linde A. Sikorska y W. Zwirbla. *Chem. Phys*, 320:31, 2005.
- [4] J. A. Balderas-López y A. Mandelis. *Review of Scientific Instruments*, 74:700, 2003.
- [5] D. Dadarlat C. Neamtu, A. Hadj Sahraoui M. Chirtoc, S. Longuemart, y D. Bicanic. *Instrum. Sci. Technol*, 34:225, 2006.
- [6] B.V. Hiremath C.Z. Rosen y R. Newnham. *Key Papers in Physics*. American Institute of Physics, 1992.
- [7] C. Nematu R.M. Candea D. Dadarlat, M. Chirtoc y D. Bicanic. *Phys. Stat. Sol.*, pág. 231, 1990.
- [8] H. Visser F. Mercuri D. Dadarlat, D. Bicanic y A. Frandas. *JAOCS*, 72:273, 1995.
- [9] A. N. Medina D. Bicanic R. Koehorst-J. J. Joziás van der Hooft D. Soares-Velasco, M.L. Baesso y A. C. Bento. *J. Appl. Phys*, 109:34703, 2011.
- [10] E. Suaste-Gómez G. Lara-Hernández y A. Cruz-Orea. *International Journal of Thermophysics*, 34:962, 2013.
- [11] Ernesto Suaste Gómez. *Cerámicas Piezoeléctricas: Elemento Electro-mecánico y Mecano-eléctrico por excelencia*. Innovación Editorial Lagares de México S.A. de C.V., 2006.
- [12] Ernesto Suaste Gómez y Carlos Omar González Morán. *Materiales Inteligentes Piezocerámicos y Piezopolímeros*. Innovación Editorial Lagares de México S.A. de C.V., 2013.

- [13] G. H. Haertling. *Journal of the American Ceramic Society*, 82:797, 1999.
- [14] IMSS. *Diagnóstico y Tratamiento de la Diabetes Mellitus tipo 2*, 2012.
- [15] A. Mandelis J. A. Balderas-Lopez y J. A. Garcia. *Review of Scientific Instruments*, 71:2933, 2000.
- [16] A. Mandelis J. A. Balderas-López y J. A. Garcia. *Anal. Sci.*, 17:4, 2001.
- [17] J. J. Alvarado O. Zelaya-Angel F. Sánchez-Sinencio C. Falcony A. Cruz-Orea J. A. Balderas-López, D Acosta-Avalos y H. Vargas Meas. *Review of Scientific Instruments*, 6:1163, 1995.
- [18] C. Glorieux J. Caerels y J. Thoen. *Review of Scientific Instrument*, 69:2452, 1998.
- [19] W. Jackson y N. M. Amer. *Journal of applied physics*, 51:3343, 1980.
- [20] B. Jaffe. *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press, 1971.
- [21] A. Cruz-Orea J.J.A. Flores-Cuautle y E. Suaste-Gómez. *Ferroelectrics*, 386:36, 2009.
- [22] A. Cruz Orea R. Gutiérrez Fuentes-D. Cornejo-Monroy J.L. Jiménez-Pérez, J.F. Sanchez Ramírez y G.A. López-Muñoz. *J. Nano Research*, 9:55, 2010.
- [23] D. Bicanic M. Chirtoc, V. Tosa y P. Torfs. *Phys. Chem.*, 95:7766, 1991.
- [24] A. Mandelis y M. M. Zver. *Journal of Applied Physics*, 57:4421, 1985.
- [25] A. Rosencwaig. *Photoacoustic and Photoacoustic spectroscopy (new York: Wiley)*, 1980.
- [26] N. Houriez S. Longuemart C. Kolinsky S. Delenclos, D. Dadarlat y A. Hadj Saharaoui. *Review of Scientific Instruments*, 78:ID 024902, 2007.
- [27] K. G. K. Warriar P. Radhakrishnan V. P. N. Nampoori S.D. George, R. Komban y C. P. G. Vallabhan. *Int. J. Thermophys*, 28:123, 2007.
- [28] SEMAR SEDENA. *GPC:Diagnóstico, metas de control ambulatorio y referencia oportuna de la Diabetes Mellitus tipo 2 en el primer nivel de atención*.
- [29] K. Uchino. *Ferroelectric Device*. Marcel Dekker, 2000.
- [30] Y. Xu. *Ferroelectric Materials and Their Applications*. North holland, 1991.