

Grado en Ingeniería Electrónica Industrial y  
Automática 2023-2024

*Trabajo Fin de Grado*

“Diseño y puesta en marcha de un  
sistema optoacústico en una celda  
resonante multipaso para la  
detección de compuestos gaseosos  
contaminantes”

---

Jorge Viñuela Pérez

Tutor

Oscar Elías Bonilla-Manrique

Julio 2024

Leganés, Madrid



Esta obra se encuentra sujeta a la licencia Creative Commons **Reconocimiento**



## RESUMEN

En el presente trabajo se presenta el diseño, caracterización y puesta en marcha de un sistema de detección de gases nocivos basado en la espectroscopía de absorción fotoacústica utilizando una celda circular multipaso. Este sistema se ha desarrollado con el objetivo de detectar amoníaco en estado gaseoso, un compuesto perjudicial tanto para la calidad del aire como para la salud humana.

Se detalla la importancia de la detección temprana de gases contaminantes y se revisan las técnicas existentes para este propósito, destacando la espectroscopía fotoacústica por su alta sensibilidad y precisión. Se describe exhaustivamente el sistema desarrollado, incluyendo los componentes utilizados, el montaje del sistema y el software de control. Además, se explican los procedimientos experimentales realizados para optimizar el sistema, como los barridos en frecuencia y corriente, así como las pruebas específicas para la detección de amoníaco utilizando modulación en amplitud y modulación en longitud de onda.

Finalmente, se analizan y discuten los resultados obtenidos, comparando la eficacia de las técnicas de modulación empleadas y evaluando la sensibilidad del sistema a cambios en la concentración de amoníaco. También se considera el impacto socioeconómico y regulador de la implementación de este sistema, con un análisis de costos y recomendaciones para futuras investigaciones. Este trabajo demuestra la viabilidad técnica del sistema propuesto y subraya su potencial para aplicaciones industriales y ambientales en la detección de gases contaminantes.

**Palabras clave:** Espectroscopía fotoacústica, Celda multipaso circular, Detección de gases



## ABSTRACT

In the present work, the design, characterization, and implementation of a harmful gas detection system based on photoacoustic absorption spectroscopy using a multipass circular cell is presented. This system has been developed with the objective of detecting ammonia in its gaseous state, a compound harmful to both air quality and human health.

The importance of early detection of contaminant gases is detailed, and existing techniques for this purpose are reviewed, highlighting photoacoustic spectroscopy for its high sensitivity and precision. The developed system is comprehensively described, including the components used, system assembly, and control software. Additionally, the experimental procedures carried out to optimize the system are explained, such as frequency and current sweeps, as well as specific tests for the detection of ammonia using amplitude modulation and wavelength modulation.

Finally, the obtained results are analyzed and discussed, comparing the efficacy of the modulation techniques used and evaluating the system's sensitivity to changes in ammonia concentration. The socio-economic and regulatory impact of implementing this system is also considered, with a cost analysis and recommendations for future research. This work demonstrates the technical feasibility of the proposed system and highlights its potential for industrial and environmental applications in the detection of harmful gases.

**Keywords:** Photoacoustic spectroscopy, Circular multipass cell, Gas detection



## **AGRADECIMIENTOS**

Me gustaría agradecer y dedicar este trabajo a todas aquellas personas que me han ayudado no solo en la realización de este, sino también a los que me han apoyado y acompañado durante estos años de universidad.

En primer lugar, al tutor de este trabajo, Oscar Bonilla, por su ayuda y asesoramiento en el desarrollo del trabajo, además de por sus grandes clases de electrónica de instrumentación que me animaron precisamente a elegirlo como tutor.

En segundo lugar, a todas las personas cercanas a mí, especialmente a mis padres, a mis abuelos y a Nono, por su apoyo incondicional todos estos años, en las buenas y en las malas. También a mis amigos, conocidos en esta misma carrera, que me han tanto animado en los malos momentos como celebrado en los buenos. Os doy mil gracias, Carlos, Hernández, Ana, Talavera, Gabriel, Pierina y, sobre todo, a Terres.





# ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. Motivación.....	1
1.2. Objetivos.....	2
1.3. Estructura del trabajo.....	2
2. ESTADO DEL ARTE.....	4
2.1. Espectroscopía de absorción de gases .....	4
2.2. Espectroscopía fotoacústica.....	5
2.2.1. Fuente de luz.....	6
2.2.2. Cavity Resonante .....	8
2.2.3. Detección .....	16
3. DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN.....	21
3.1. Descripción del sistema y dispositivos.....	21
3.1.1. Fuente de luz y modulación.....	22
3.1.2. Cavity resonante.....	23
3.1.3. Detección y procesamiento.....	24
3.2. Software de control y medición.....	26
3.3. Montaje del sistema.....	28
3.3.1. Fijación de elementos ópticos .....	29
3.3.2. Alineación de la celda multipaso.....	31
3.3.3. Adquisición de señales .....	33
3.4. Procedimiento experimental .....	34
3.4.1. Barrido en frecuencia.....	34
3.4.2. Barrido en corriente .....	36
3.4.3. Detección de amoníaco con modulación en amplitud .....	37
3.4.4. Detección de amoníaco con modulación en longitud de onda .....	39
4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	45
4.1. Datos de detección del amoníaco .....	45
4.2. Resultados de la modulación en amplitud .....	46
4.3. Resultados de la modulación en longitud de onda .....	48
4.4. Comparación entre ambas técnicas de modulación.....	51

5. ENTORNO SOCIOECONÓMICO .....	53
5.1. Marco regulador .....	53
5.2. Impacto socioeconómico .....	55
5.3. Presupuesto .....	56
6. CONCLUSIONES .....	58
BIBLIOGRAFÍA .....	61



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema básico de un sistema fotoacústico.....	6
Figura 2. Arquitectura de una celda cilíndrica .....	10
Figura 3. Arquitectura de una celda CEPAS .....	10
Figura 4. Arquitectura de una celda QEPAS .....	12
Figura 5. Disposición de los espejos y funcionamiento de la celda White .....	13
Figura 6. Disposición de los espejos y funcionamiento de la celda Herriott.....	14
Figura 7. Anotación visual de los parámetros de la trayectoria óptica, tomando como ejemplo un patrón de 5 lados de primer orden.[27].....	15
Figura 8. Funcionamiento de la modulación en amplitud por un chopper mecánico [28] .....	17
Figura 9. Señal del primer armónico generada al aplicar una modulación en longitud de onda .....	18
Figura 10. Señal del segundo armónico generada al aplicar una modulación en longitud de onda.....	19
Figura 11. Esquema del sistema de detección de gases mediante fotoacústica.....	21
Figura 12. Reflexión de la luz en un espejo parabólico "Off-axis" .....	23
Figura 13. Dimensiones de la celda multipaso IRcell-4m.....	24
Figura 14. Interfaz del programa de adquisición y control de LabVIEW .....	27
Figura 15. Diagrama de flujo del programa enfocado a la adquisición de datos y control de dispositivos .....	28
Figura 16. Estado para la adquisición de datos para el barrido de valores de frecuencia .....	28
Figura 17. Distribución y comunicación entre los dispositivos del sistema.....	29
Figura 18. Montaje óptico de precisión del colimador de fibra.....	30
Figura 19. Montaje óptico de precisión del colimador de fibra, el chopper y el espejo parabólico desde distintas perspectivas .....	31
Figura 20. Alineación óptima teórica de la celda IRcell-4m.....	32
Figura 21. Colocación de los elementos ópticos del sistema .....	32
Figura 22. Colocación de los dispositivos robustos del sistema .....	33
Figura 23. Respuesta en frecuencia con diferentes ganancias de amplificación. ....	34
Figura 24. Frecuencia de resonancia .....	35
Figura 25. (a) Respuesta del sistema en función de la corriente. (b) Análisis detallado de la respuesta del sistema cerca del pico .....	37
Figura 26. Respuesta del sistema para una modulación en amplitud para diferentes concentraciones .....	38
Figura 27. Análisis detallado de la respuesta del sistema para una modulación en amplitud .....	39
Figura 28. Respuesta del sistema para diferentes amplitudes de modulación.....	40
Figura 29. Representación de las amplitudes utilizadas para la optimización de la amplitud de modulación .....	41

Figura 30. Respuesta del sistema en los picos de resonancia en función de la amplitud de modulación .....	42
Figura 31. Análisis detallado de la respuesta del sistema para diferentes amplitudes de modulación .....	42
Figura 32. (a) Respuesta del sistema en modulación en longitud de onda con una amplitud de modulación de 60 mV para diferentes concentraciones. (b) Análisis detallado de la respuesta del sistema para una amplitud de modulación de 60 mV .....	43
Figura 33. Espectro de absorción del amoníaco .....	45
Figura 34. Valor máximo para diferentes concentraciones del gas en prueba desde los 200ppm hasta los 5000ppm en AM.....	46
Figura 35. Respuesta del sistema para una modulación en amplitud para una concentración de 500ppm de amoníaco.....	47
Figura 36. Valor máximo para diferentes concentraciones del gas en prueba desde los 200ppm hasta los 5000ppm en 2f-WMS .....	48
Figura 37. Segundo armónico de la respuesta del sistema para una modulación en longitud de onda para una concentración de 500ppm de amoníaco .....	49
Figura 38. Segundo armónico de la respuesta del sistema para una modulación en longitud de onda para una concentración de 300ppm de amoníaco .....	50



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Técnicas de espectroscopía de absorción .....	5
Tabla 2. Comparación de cavidades .....	16
Tabla 3. Identificación de la frecuencia de resonancia.....	36
Tabla 4. Valores de los picos de resonancia para distintas amplitudes de modulación ..	41
Tabla 5. Relación señal a ruido (SNR) para diferentes concentraciones en AM .....	46
Tabla 6. Relación señal a ruido (SNR) para diferentes concentraciones en 2f-WMS ....	49
Tabla 7. Número de publicaciones en base a diferentes criterios de búsqueda en Google Scholar .....	55





## LISTA DE ACRÓNIMOS Y COMPUESTOS

<b>2f-WMS</b>	Espectroscopía de modulación de onda en el segundo armónico
<b>AC</b>	Corriente Alterna
<b>AlGaAs</b>	Arseniuro de Aluminio
<b>AM</b>	Modulación en amplitud
<b>AR</b>	Antirreflejo
<b>BNC</b>	Bayonet Neill-Concelman
<b>CC</b>	Corriente constante
<b>CEPAS</b>	Espectroscopía fotoacústica mejorada por Cantiléver
<b>COVNM</b>	Compuestos orgánicos no metánicos
<b>COVs</b>	Compuestos orgánicos volátiles
<b>CP</b>	Potencia constante
<b>DAS</b>	Espectroscopía de absorción directa
<b>DC</b>	Corriente directa
<b>DFB</b>	Láser de realimentación distribuida
<b>DFB-QCL</b>	Láser de cascada cuántica con realimentación distribuida
<b>EC-QCL</b>	Láser de cascada cuántica con cavidad externa
<b>Er<sup>3+</sup></b>	Iones de Erblio
<b>FAAS</b>	Espectroscopía de absorción atómica de llama
<b>GaAs</b>	Arseniuro de Galio
<b>IEC</b>	Comisión Europea Internacional
<b>ISO</b>	Especificaciones técnicas Internacionales
<b>LD</b>	Diodo láser
<b>LED</b>	Light Emitting Diode
<b>MIR</b>	Rango de infrarrojo medio
<b>NH<sub>3</sub></b>	Amoniaco
<b>NIR</b>	Rango de infrarrojo cercano
<b>NO<sub>2</sub></b>	Dióxido de nitrógeno
<b>NO<sub>x</sub></b>	Óxidos de Nitrógeno
<b>OPL</b>	Longitud de camino óptico
<b>PAS</b>	Espectroscopía fotoacústica
<b>ppm</b>	Partes por millón
<b>QCL</b>	Láser de cascada cuántica
<b>QEPAS</b>	Espectroscopía fotoacústica mejorada por cuarzo
<b>QTF</b>	Diapasón de cuarzo resonante
<b>RFL</b>	Distancia focal reflejada
<b>SMA</b>	Subminiature Version A
<b>SMSR</b>	Relación de supresión de modo lateral
<b>SNR</b>	Relación señal a ruido
<b>SO<sub>2</sub></b>	Dióxido de azufre
<b>TDLAS</b>	Espectroscopía de absorción láser de diodo sintonizable
<b>WMS</b>	Modulación en longitud de onda
<b>XAS</b>	Espectroscopía de absorción de rayos X



# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Motivación

La presencia de gases contaminantes en la atmósfera y en el lugar de trabajo es un problema cada vez mayor para la sociedad moderna. La detección precisa y oportuna de estos gases tóxicos es fundamental para minimizar los riesgos asociados con la exposición a ellos. En este contexto, el desarrollo de sistemas de detección avanzados se está convirtiendo en una herramienta eficaz para abordar este problema.

La necesidad de detectar y monitorizar gases contaminantes se extiende a muchos campos, con especial énfasis en la protección del medio ambiente, la salud pública, la seguridad industrial, la prevención de accidentes e incluso en la seguridad animal. La contaminación del aire, tanto natural como provocada por el hombre, representa una amenaza para la calidad del aire y la salud humana. Las principales fuentes de contaminación son gases como el dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), el dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ), y los compuestos orgánicos volátiles (COVs).

La exposición prolongada a estos contaminantes puede causar efectos adversos para la salud, incluidas enfermedades respiratorias, cardiovasculares y neurológicas. En el sector industrial, la presencia de gases tóxicos plantea riesgos importantes para los trabajadores y las instalaciones, por ello, la detección temprana de fugas de gases inflamables, tóxicos o asfixiantes es fundamental para prevenir accidentes y garantizar un entorno de trabajo seguro. Asimismo, el monitoreo continuo de las concentraciones de gas en los procesos industriales ayuda a optimizar la eficiencia operativa y mantener el cumplimiento de las regulaciones ambientales y de seguridad aplicables.

En este contexto, los avances en la tecnología de detección de gases dan lugar a sistemas de cromatografía de gases, sistemas basados en el efecto Peltier, sistemas de resonancia magnética nuclear [1] y sistemas de espectroscopía de absorción. En concreto, este trabajo se centrará en explorar en detalle estos últimos, destacando su relevancia y potencial en este campo de vital importancia en la actualidad.

## **1.2. Objetivos**

El objetivo principal de este trabajo es el diseño, caracterización y puesta en marcha de un sistema de detección de gases nocivos basado en la espectroscopía de absorción fotoacústica usando una celda circular multipaso.

De entre todos los gases contaminantes para la atmósfera, este trabajo se centrará en la detección de amoníaco en estado gaseoso. Se ha escogido este compuesto porque no solo resulta perjudicial para la calidad del aire en la atmósfera, sino también para la salud de los seres vivos en la industria agrícola, en la producción de alimentos y en la seguridad industrial.

Cabe mencionar que el trabajo ha sido realizado dentro del Grupo de Investigación en Sensores y Técnicas de Instrumentación (SiTec) de la Universidad Carlos III de Madrid, por lo que todos los dispositivos utilizados a lo largo de este fueron proporcionados por dicho grupo.

Para lograr este objetivo general, se han establecido los siguientes objetivos específicos:

- Estudiar los conceptos previos, documentación técnica, antecedentes, y normativa pertinente a tener en cuenta en el diseño del sistema.
- Diseñar la arquitectura del sistema optoacústico, incluyendo selección de componentes y configuración de los estos.
- Implementar el montaje del sistema y desarrollar el software de control y adquisición de datos.
- Diseñar y ejecutar experimentos para comprobar el funcionamiento del sistema y optimizar sus parámetros.
- Analizar los datos obtenidos y comparar la eficacia de las distintas técnicas de modulación.

## **1.3. Estructura del trabajo**

En el primer capítulo de este trabajo se hace una introducción al problema de la presencia de gases contaminantes para el medio ambiente y la salud humana, en otras palabras, se define la motivación que ha llevado a realizar esta investigación. Además, se han mencionado los objetivos del trabajo, y también se incluye este resumen del documento.

El segundo capítulo revisará las técnicas existentes para la detección de gases. Se describen en detalle la espectroscopía de absorción y sus variantes haciendo énfasis en la espectroscopía fotoacústica, incluyendo los componentes clave como la fuente de luz, la cavidad resonante y los sistemas de detección. Se destaca la relevancia y el potencial de estas técnicas en el campo de la detección de gases contaminantes.

En el tercer capítulo se presenta la descripción del sistema y los dispositivos utilizados, incluyendo el montaje de este y el software de control y medición. Se detallan los

componentes y su disposición para optimizar el rendimiento del sistema. Además, se describen los procedimientos experimentales realizados para afinar el sistema, así como las pruebas para la detección de amoníaco utilizando modulación en amplitud y modulación en longitud de onda.

El cuarto capítulo se centra en analizar los datos obtenidos de la detección de amoníaco y los resultados de las modulaciones en amplitud y en longitud de onda. Se discuten los resultados y se compara la eficacia de las distintas técnicas de modulación utilizadas, destacando la sensibilidad del sistema a cambios en la concentración de amoníaco.

En el quinto capítulo se analiza el entorno socioeconómico, incluyendo el marco regulador, una discusión sobre los beneficios de la detección de gases contaminantes, así como el impacto ambiental, y un presupuesto detallado de los costos de implementación del sistema.

En el sexto y último capítulo se resumen los principales hallazgos del trabajo, destacando la eficacia del sistema diseñado para la detección de gases contaminantes y se sugiere la posibilidad de futuras investigaciones y mejoras en el sistema.

## 2. ESTADO DEL ARTE

### 2.1. Espectroscopía de absorción de gases

La espectroscopía de absorción es una técnica que se encuentra basada principalmente en la Ley de Beer-Lambert y en el fenómeno físico de absorción, fenómeno que ocurre cuando los átomos o moléculas de un gas determinado interactúan con la radiación electromagnética, absorbiendo su energía y provocando cambios electrónicos, vibracionales y/o rotacionales en sus moléculas. Consideremos por ejemplo la estructura molecular, donde existen niveles de energía, pudiendo cambiar de nivel dependiendo de la energía electromagnética absorbida. Estos saltos de nivel ocurren únicamente cuando la radiación coincide exactamente con la diferencia de energía entre los niveles. Existen otras técnicas como lo son: la cromatografía de gases o la espectrometría de masas [1].

Cada gas se relaciona con la radiación de distinta forma, dependiendo de factores como la presión, que varía su densidad y, consecuentemente, la distancia media entre sus moléculas y así su forma de absorber la radiación, además de la temperatura o el estado molecular. Otro factor relevante es la distancia que debe recorrer la radiación a través del gas, conocido como camino óptico. Además, otra variable para tener en cuenta es la concentración del gas, pues a mayor concentración mayor es la densidad. En general, cuanto más grande es el camino óptico, mayor será la capacidad de absorción del gas y más intenso será su espectro de absorción. De la misma manera que cada gas tiene una capacidad de absorción distinta, su espectro de absorción será por tanto distinto, lo que hace posible su diferenciación.

Como se nombró anteriormente, la absorción, y consecuentemente la espectroscopía de gases, se basa en la Ley de Beer-Lambert, un principio fundamental que establece una relación entre la concentración del compuesto absorbente y la potencia de luz transmitida a través del medio absorbente [2].

$$I = I_o \cdot e^{-k'bc} \quad (1)$$

Donde  $I$  es potencia de luz transmitida a través del medio absorbente recién señalada,  $I_o$  es la potencia que se inyecta al medio,  $c$  es la concentración del compuesto,  $b$  es la longitud del camino óptico y  $k'$  es el coeficiente de absorción del gas. Sin embargo, en el campo de la espectrometría de absorción se considera la absorbancia, ya que tiene una relación lineal con la concentración de la muestra de gas, pues se define como el logaritmo del cociente entre  $I$  e  $I_o$  ( $-\log(I/I_o)$ ), como se observa en la siguiente expresión.

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_o}\right) = \log(e) \cdot k'bc = 0.434 \cdot k'bc \quad (2)$$

Donde  $0.434 \cdot k'$  se define como el factor de absortividad  $a$  y siendo  $A$  la absorbancia ya nombrada.

Este principio recién explicado es la base de la espectroscopía de absorción, la cual fundamenta una serie de técnicas espectroscópicas utilizadas para la detección y

cuantificación de diversas sustancias. Estas técnicas varían en aspectos como la fuente de luz, el tipo de muestra y las condiciones de análisis, permitiendo su aplicación en diferentes campos científicos e industriales. A continuación, se presenta en la Tabla 1 un resumen de las características de algunas de las principales técnicas de espectroscopía de absorción, destacando su funcionamiento y aplicaciones específicas. La técnica explicada y desarrollada en este trabajo se trata de la espectroscopía fotoacústica (PAS).

TABLA 1. TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN

Nombre	Descripción
Espectroscopía de absorción directa (DAS)	Técnica que mide la cantidad de luz absorbida por una muestra directamente en función de la concentración de la muestra de gas, basada en la Ley de Beer-Lambert.
Espectroscopía de absorción láser de diodo sintonizable (TDLAS)	Técnica altamente selectiva y sensible que permite la detección a tiempo real de diversas moléculas de gases dañinos en una muestra de gas utilizando láseres de diodo sintonizable, modulando la longitud de onda para sintonizarlo con diferentes líneas de absorción [3]
Espectroscopía de absorción atómica de llama (FAAS)	Técnica que permite detectar y cuantificar metales pesados en cosméticos mediante la absorción de luz por átomos gaseosos en una llama de aire-acetileno [4].
Espectroscopía de absorción de rayos X (XAS)	Técnica que analiza la absorción de rayos X por una muestra para determinar la estructura atómica y la composición química de esta en función de la energía de los rayos X [5].
Espectroscopía fotoacústica (PAS)	Técnica que mide la absorción de luz en una muestra gaseosa a través de la generación de ondas acústicas, que permite obtener información sobre la composición interna de la misma con una alta sensibilidad [6].

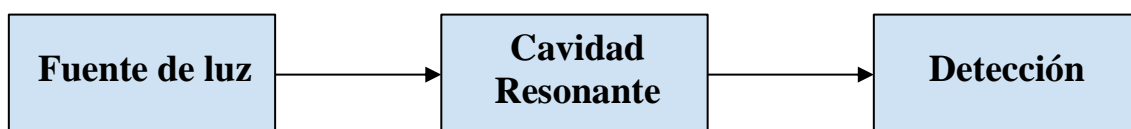
## 2.2. Espectroscopía fotoacústica

La espectroscopia fotoacústica, se trata de una técnica basada tanto en el efecto térmico como en la espectroscopía de absorción de luz por parte de un medio. Cuando la fuente óptica que ilumina la muestra se modula, la absorción de la luz por parte de las moléculas genera energía térmica modulada y cambios periódicos de temperatura. Esta variación de temperatura da lugar a una variación de presión periódica que puede detectarse como una señal acústica, utilizando sensores como micrófonos o transductores ultrasónicos.

El desarrollo histórico del efecto fotoacústico se remonta al siglo XIX, con los trabajos pioneros de Alexandre Graham Bell en 1880 [7]. Experimentando con el fonógrafo, Bell descubrió que las muestras sólidas producían una onda de sonido cuando eran expuestas a rayos de luz solar modulados. Este descubrimiento condujo a la comprensión de que la intensidad del sonido dependía del color de la luz incidente, lo que sugiere una relación entre la absorción óptica y la generación de ondas acústicas.

Comparada con la espectroscopia de absorción directa, la espectroscopia fotoacústica ofrece una serie de ventajas distintivas. En primer lugar, su sensibilidad es notablemente superior, ya que puede detectar pequeñas cantidades de energía absorbida y convertirlas en una señal acústica claramente detectable. También se destaca por su eficiencia en el uso de muestras, ya que solo requiere cantidades mínimas de muestra gaseosa para el análisis. En adición, su capacidad para diferenciar múltiples especies gaseosas en mezclas complejas, gracias a su selectividad espectral, la convierte en una herramienta valiosa en aplicaciones analíticas y de investigación. Por último, la naturaleza compacta y portátil de los sistemas fotoacústicos los hace más accesibles y versátiles para una variedad de entornos y aplicaciones.

Esta técnica de detección de gases tiene muchas variables en cuanto a elementos del sistema se refiere, sin embargo, existen tres bloques que son comunes para cualquier sistema fotoacústico: una fuente de luz, una cavidad para la muestra y una técnica de detección, como se muestra en la figura 1. La fuente de luz es la encargada de proporcionar la energía necesaria para provocar el efecto fotoacústico y puede ser una lámpara de descarga, un LED o, en este caso, un láser. La cavidad resonante es donde se produce la amplificación de la señal fotoacústica, ya que se trata de un espacio cerrado donde se confina la muestra del gas a detectar. Por último, la detección se encarga tanto de captar la señal fotoacústica generada en la cavidad, como procesarla y analizarla haciendo uso de sensores, como micrófonos, y diferentes técnicas de modulación.



*Figura 1. Esquema básico de un sistema fotoacústico*

### **2.2.1. Fuente de luz**

Este primer elemento juega un papel fundamental, ya que es la que proporciona la energía necesaria para inducir la excitación de la muestra. En este contexto, existen dos tipos principales de láseres que son comúnmente utilizados en este campo: los láseres de realimentación distribuida (DFB) que operan en el rango del infrarrojo cercano (NIR), y los láseres de cascada cuántica (QCL) que actúan en el rango de infrarrojo medio (MIR).

#### **2.2.1.1. Láser de realimentación distribuida (DFB)**

Los láseres de realimentación distribuida (DFB, Distributed Feedback, por su nombre en inglés) se tratan de un caso concreto de un láser semiconductor. Para la fabricación de estos láseres, como se quiere un rango de operación en el infrarrojo cercano, se utilizan materiales con una banda de energía baja, como lo son el arseniuro de aluminio (AlGaAs) o el arseniuro de galio (GaAs) [8]. La combinación de materiales de este tipo permite el ajuste de la longitud de onda dentro del rango deseado, que varía típicamente entre 1280 nm y 2340 nm aproximadamente, lo que permite detectar líneas de absorción de algunas moléculas de gases que se encuentren dentro de este rango.



Dichos láseres representan una herramienta fundamental en diversas aplicaciones científicas y tecnológicas debido a sus destacables características y su alto rendimiento. Su diseño se basa en una estructura periódica en el medio de ganancia del láser, actuando como un reflector óptico que permite un solo modo específico de luz que se amplifique y se emita, mientras que otros modos son suprimidos; esto asegura que el se opere de forma que solo una longitud de onda es emitida con una intensidad significativa, lo que ayuda a prevenir posibles saltos de modo debido a pequeñas variaciones de la corriente de excitación o de la temperatura. Este reflector es más comúnmente conocido como un reflector de Bragg [9][10].

Otra característica de estos láseres es que son capaces de proporcionar una potencia de salida significativa, incluso superando los 30 mW, lo que los convierte en una fuente de luz robusta y de alto rendimiento. Además, gracias al reflector de Bragg, es posible la emisión estable de un modo longitudinal único en todo el rango de corriente del diodo láser, lo que garantiza una consistencia en la luz de salida que proporciona una precisión espectral y una estabilidad a lo largo del tiempo [11]. Asimismo, estos láseres ofrecen una gran relación de supresión de modo lateral (SMSR) de más de 40 dB, una medida que indica la diferencia de potencia entre el modo fundamental de un láser y otros modos no deseados.

#### **2.2.1.2. Láser de cascada cuántica (QCL)**

Los láseres de cascada cuántica (QCL, Quantum Cascade Laser, por su nombre en inglés) representan una innovación significativa en el campo de la tecnología láser, especialmente en el ámbito del rango de operación infrarrojo medio, que abarca desde aproximadamente 4  $\mu\text{m}$  hasta 10  $\mu\text{m}$ . A diferencia de los láseres semiconductores convencionales, los QCL funcionan mediante transiciones electrónicas inter-subbanda en heteroestructuras semiconductoras.

Estas heteroestructuras consisten en un material semiconductor compuesto por capas alternas de diferentes tipos de semiconductores, las cuales tienen diferentes anchos de banda prohibida y, por tanto, diferentes niveles de energía para los electrones. Las transiciones electrónicas inter-subbanda se refieren al movimiento de los electrones entre niveles de energía dentro de una misma banda de conducción en una de estas estructuras, debido a las propiedades de los diferentes materiales que la componen. Cuando se aplica un campo eléctrico a la heteroestructura, los electrones son capaces de absorber esta energía y moverse a niveles de energía más altos dentro de la misma banda. Estos movimientos ocurren de manera coherente y en cascada, de ahí el nombre de este tipo de láser, lo que significa que cada transición emite un fotón. Este proceso se repite secuencialmente a medida que los electrones van atravesando las diferentes bandas de la heteroestructura. En el ámbito de los láseres QCL, estas transiciones son aprovechadas para generar la emisión del láser, de forma que el diseño de la heteroestructura es clave para controlar y ajustar la energía de emisión de los fotones resultantes para emitir el láser en el rango del espectro deseado, el infrarrojo medio [12].

Las ventajas de los QCL son diversas y significativas. Por un lado, ofrecen una emisión láser ajustable en el infrarrojo medio, lo que resulta invaluable para una variedad de aplicaciones, como el análisis de gases, la espectroscopia de absorción directa o de láser de diodo sintonizable, y la espectroscopía fotoacústica. Esta capacidad de ajuste de la longitud de onda proporciona una mayor precisión y rango dinámico en la medición de componentes gaseosos en comparación con otras tecnologías láser. Además, los QCL pueden operar a temperatura ambiente, lo que amplía aún más su campo de aplicaciones potenciales.

Es importante destacar los avances recientes en la tecnología de QCL, pues se han desarrollado dos tipos principales de QCL:

- Los DFB-QCL, que proporcionan retroalimentación distribuida para un solo modo de láser longitudinal en una longitud de onda seleccionada con precisión, lo que provoca un espectro de emisión estrecho y una alta coherencia temporal, ideales para una alta resolución espectral [13].
- El otro tipo se trata de los EC-QCL, que ajustan la longitud de onda del láser variando el ángulo de la rejilla de difracción. Esta rejilla, colocada en el camino óptico del láser, dispersa la luz de manera selectiva y proporciona retroalimentación óptica para ajustar la longitud de onda en emisión, lo que los hace ideales para aplicaciones que requieren flexibilidad en la longitud de onda [14].

Estos avances han ampliado significativamente la cobertura espectral de los QCL y han permitido su uso en una variedad de aplicaciones en el infrarrojo medio, incluida la detección de sustancias y exploración en la banda de los THz.

A pesar de estas ventajas, los QCL todavía enfrentan desafíos significativos ya que, aunque han experimentado mejoras en su potencia, eficiencia y rango de longitud en las últimas décadas, aún se consideran en etapas tempranas de desarrollo. Existe un margen considerable para mejorar su eficiencia y potencia de salida, así como para reducir los costos de fabricación. La complejidad de la fabricación de QCL también representa un desafío tecnológico, lo que limita su disponibilidad y asequibilidad en algunos casos.

### **2.2.2. Cavity Resonante**

Las cavidades resonantes son elementos esenciales en la espectroscopía fotoacústica, desempeñando un papel crucial en la amplificación de señales acústicas generadas por la absorción de radiación. Estos contenedores están formados por paredes que delimitan un espacio cerrado, lo que permite la intrusión y extracción de energía de manera selectiva. Su funcionamiento se basa en la capacidad de amplificar las ondas acústicas generadas por el calentamiento local inducido por la radiación modulada.

Un aspecto esencial de las cavidades resonantes es su factor de calidad (Q), el cual determina la capacidad de amplificación de la señal acústica dentro de la celda, de manera

que cuanto mayor es el valor de  $Q$ , mayor será la amplificación de la señal. Inicialmente, durante un proceso transitorio, la energía se acumula en estas ondas acústicas dentro de la cavidad, lo que provoca que la amplitud de la señal aumenta gradualmente con el tiempo. Este proceso continúa hasta que se alcanza un estado estable, donde la energía que entra en la cavidad se equilibra con la energía que sale de ella, y la amplitud de la señal se estabiliza.

Una vez se consigue que la frecuencia de modulación coincida con la frecuencia de resonancia deseada, la energía de la radiación incidente se acopla de manera más eficiente a la cavidad resonante, lo que resulta en una amplificación máxima de la señal acústica, generada por la radiación modulada, en ese punto específico. A esto se le denomina punto de resonancia [15]. La magnitud de esta amplificación viene dada por el factor de calidad  $Q$  de la cavidad resonante, de manera que esta actúa como un amplificador selectivo que aumenta la sensibilidad del sistema.

El factor de calidad está determinado por varios factores propios de cada cavidad, como lo son las pérdidas inherentes al material de esta, las pérdidas por radiación, las pérdidas por dispersión y las pérdidas por absorción, además de la propia geometría de esta. Estas pérdidas son debidas a imperfecciones en las paredes de la celda, a la absorción del gas presente en la muestra, o a la dispersión de la radiación dentro de la cavidad.

Otra medida relevante en cualquier cavidad resonante es la constante de celda ( $C_j(\omega)$ ), expresada en  $(Pa \cdot cm/W)$ . Esta constante, que es una propiedad fundamental que influye en la generación y detección de señales fotoacústicas, describe la sensibilidad a una determinada frecuencia de resonancia de la celda y viene determinada de las características físicas de la esta, como su longitud, su volumen y el factor de calidad, ya explicado. Consecuentemente, es posible obtener la expresión que describe la señal fotoacústica obtenida en una cavidad resonante genérica  $A_j(\omega)$ . Esta amplitud es proporcional al coeficiente de absorción  $\alpha$ , a la potencia incidente  $P_o$  y a la constante de celda.

$$A_j(\omega) = S_{PA} = \alpha P_o C_j(\omega) \quad (4)$$

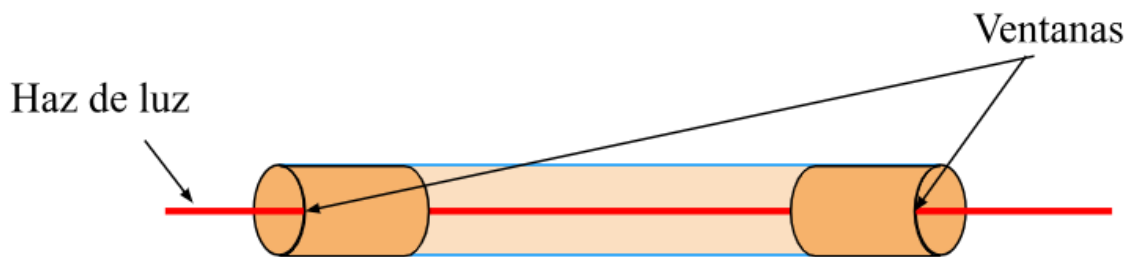
Existen diferentes tipos de cavidades resonantes utilizadas para la espectroscopía fotoacústica, como las celdas cilíndricas, celdas QEPAS y CEPAS o celdas multipaso, las cuales serán explicadas en los próximos apartados.

### **2.2.2.1. Celda cilíndrica**

Son las celdas con el diseño más simple de todas las nombradas en este trabajo, pues tienen una geometría básica y una estructura relativamente simple consistente en un cilindro con paredes conductoras que rodean el espacio interior formando una cavidad cerrada. La elección de materiales para el interior de la cavidad es crucial para asegurar una reflexión interna total de las ondas acústicas y minimizar las pérdidas, por lo que se

suelen utilizar metales o aleaciones metálicas debido a su alta conductividad eléctrica y su capacidad de reflejar eficientemente (Aluminio, acero inoxidable o cobre).

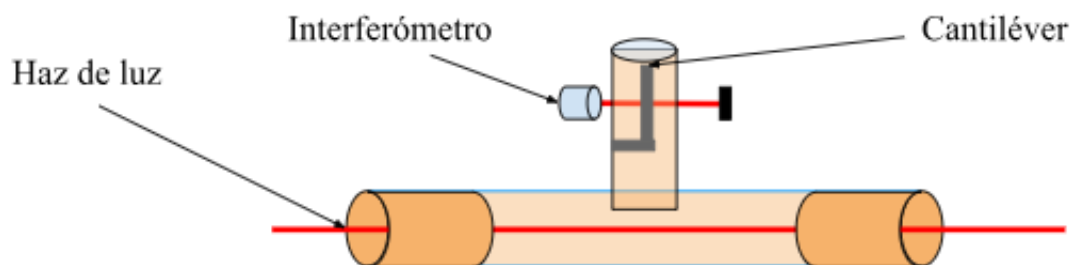
La configuración de la cavidad puede variar según el objetivo al que se desee llegar. De esta forma, la celda puede tener un extremo abierto, lo que permite un acceso fácil a la muestra colocada en el interior de esta lo que resulta útil para mediciones en línea que requieran un intercambio de muestras continuo. Por otro lado, la cavidad puede estar sellada por ambos extremos para proporcionar un entorno más controlado y estable para mediciones más precisas y sensibles. Los extremos de la cavidad se denominan ventanas, mostradas en la siguiente figura.



*Figura 2. Arquitectura de una celda cilíndrica*

#### **2.2.2.2. Celda CEPAS**

Las celdas de espectroscopía fotoacústica mejorada con Cantiléver (CEPAS, Cantilever-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy, por su nombre en inglés) representan una evolución significativa en la detección de gases con respecto a las celdas cilíndricas [16]. Las celdas CEPAS incorporan un cantiléver altamente sensible dentro de la cámara de medición, el cuál actúa como transductor mecánico amplificando así las señales fotoacústicas generadas por la interacción entre la radiación modulada y la muestra gaseosa. Un cantiléver es una estructura delgada y alargada que se extiende desde un punto de apoyo y queda libre en el extremo opuesto. La flexión o deformación del cantiléver en respuesta a estas señales se convierte en una señal eléctrica que es medida y utilizada para realizar mediciones de alta sensibilidad [17]. La geometría de las celdas CEPAS sigue el diseño general de las celdas resonantes cilíndricas, con una cavidad cerrada donde se inyecta la muestra gaseosa de interés. Sin embargo, la presencia del cantiléver dentro de la celda CEPAS añade una dimensión adicional a su funcionamiento. El cantiléver se posiciona estratégicamente para maximizar su interacción con la muestra gaseosa y amplificar las señales fotoacústicas, como se muestra en la figura 3.



*Figura 3. Arquitectura de una celda CEPAS*

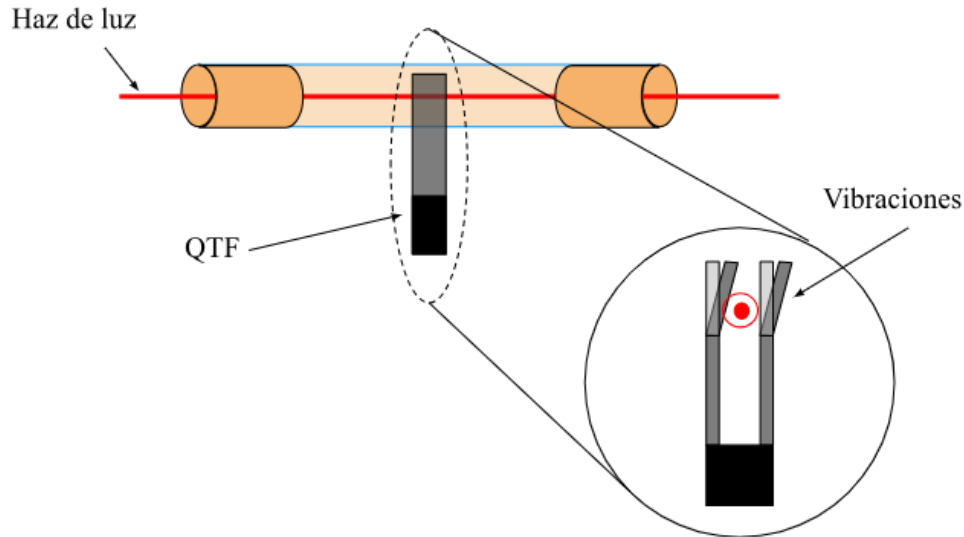
Además, para conseguir generar una señal fotoacústica que pueda ser detectada y analizada con precisión, se introduce un dispositivo óptico denominado interferómetro, que se coloca justo antes de la muestra en el camino óptico del sistema. Consiste en un dispositivo utilizado para dividir un haz de luz en dos o más caminos, permitiendo que estos se combinen más tarde. El interferómetro consigue dividir el haz de luz incidente mediante el uso de espejos o divisores de haz, elementos que se basan en fenómenos físicos básicos como la reflexión o la transmisión de luz. Estos caminos ópticos separados pueden variar en longitud o en la forma en que la luz los atraviesa. Cuando los haces se vuelven a combinar, se crea un patrón de interferencia que puede ser analizado para obtener información sobre las propiedades de la luz y los objetos con los que interactúa. Asimismo, al introducir una pequeña diferencia de fase entre los caminos ópticos, se genera una modulación en la intensidad de la luz a una frecuencia específica.

### **2.2.2.3. Celda QEPAS**

Las celdas de espectroscopía fotoacústica mejorada por cuarzo (QEPAS, Quartz-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy, por sus siglas en inglés) se tratan de una variante de cavidad resonante basadas en una técnica avanzada de espectroscopía fotoacústica que utiliza cristales de cuarzo como elemento resonante para mejorar la sensibilidad y la selectividad en la detección de gases.

La celda QEPAS emplea un diapasón de cuarzo resonante (QTF) como transductor acústico, el cual transforma las deformaciones generadas por las ondas de presión en señales eléctricas que pueden ser fácilmente medidas [18]. Este diapasón consiste en un cristal de cuarzo con forma de horquilla, donde sus dos puntas son excitadas eléctricamente para vibrar a una frecuencia específica. Esto se consigue al hacer que la radiación modulada, el láser, atraviese el espacio entre estas dos puntas de la horquilla, pero sin tocarlas. Gracias a la propiedad piezoeléctrica del cuarzo, estas vibraciones mecánicas se convierten directamente en señales eléctricas que pueden ser detectadas y cuantificadas mediante técnicas estándar de electrónica. La frecuencia de resonancia del QTF exhibe una estabilidad excepcional y suele situarse en el rango de varios kilohercios.

Además, el diapasón de cuarzo resonante se caracteriza por su capacidad para filtrar ruidos exteriores y mantener una respuesta robusta y precisa incluso en entornos con alta interferencia acústica. Esta propiedad se debe a su alta selectividad de frecuencia, ya que está diseñado para vibrar únicamente a su frecuencia de resonancia específica, la cual depende de factores como las dimensiones geométricas del cristal de cuarzo, la calidad de este y las condiciones de sujeción y excitación eléctrica. La frecuencia de resonancia está determinada principalmente por la longitud y la sección transversal del QTF, así como por las propiedades elásticas y piezoeléctricas del cristal de cuarzo. Además, el diseño y la configuración del sistema de excitación eléctrica también pueden influir en la frecuencia de resonancia. Como resultado, se pueden discriminar eficazmente las señales de interés de las interferencias no deseadas, lo que garantiza mediciones más precisas y confiables incluso en condiciones adversas que otras técnicas.



*Figura 4. Arquitectura de una celda QEPAS*

Como se muestra en la figura 4, el diapasón de cuarzo resonante se ubica estratégicamente dentro de la cavidad, fijo a uno de los extremos de esta, de manera que quede expuesto al gas de su interior, pero formando una cavidad cerrada. El láser modulado se dirige hacia la muestra a través del camino óptico, que atraviese tanto las ventanas de la cavidad, como el centro del diapasón para conseguir la mejor respuesta del sistema. Esta disposición garantiza la maximización de la interacción entre la radiación láser y el QTF, aprovechando al máximo las vibraciones intensas en el centro del diapasón para aumentar la eficiencia de detección de las ondas acústicas generadas por la muestra.

#### **2.2.2.4. Celda multipaso**

Las celdas multipaso, también denominadas celdas de largo camino óptico son dispositivos utilizados para mejorar la sensibilidad y aumenta la longitud efectiva del camino óptico para la interacción entre la muestra de gas del interior de la cavidad y la luz del láser. Estas celdas consisten típicamente en un volumen cerrado limitado en sus extremos por dos espejos donde el haz de luz se refleja sucesivamente, quedando así confinado dentro de la estructura [19].

Se diseñan con el propósito de aumentar la sensibilidad de las mediciones al permitir que la radiación óptica atravesase repetidamente la muestra; cada reflexión aumenta la longitud efectiva del camino óptico. Esto es especialmente útil para detectar especies presentes en concentraciones muy bajas, ya que proporciona más oportunidades para que la luz excite las moléculas del gas de interés. Además, no solo la longitud del camino óptico aumenta, también lo hace el tiempo de interacción, algo fundamental para observar procesos que requieren de un tiempo de observación extendido como el monitoreo de reacciones químicas lentas. Asimismo, al promediar las propiedades de la muestra a lo largo de múltiples pasos sobre el dispositivo de detección, se reduce el ruido de fondo y mejora la relación señal-ruido de las mediciones, lo que mejora la fiabilidad y precisión de estas.

Existen varias geometrías distintas de este tipo de celdas, cada una con sus propias características y aplicaciones. Algunos de estos tipos son la celda White, la celda Herriott y la celda circular [20]. La celda utilizada en el apartado experimental de este proyecto se trata de este último tipo.

#### 2.2.2.4.1. Celda White

La celda White, por primera vez nombrada por John U. White en 1942, se compone de un arreglo de tres espejos esféricos cóncavos con radios de curvatura idénticos y, por lo tanto, distancias focales iguales [21]. Es importante que la distancia entre estos espejos sea el doble de su distancia focal, de manera que la disposición de estos quede como en la figura 5, siendo  $f$  la distancia focal de los espejos.

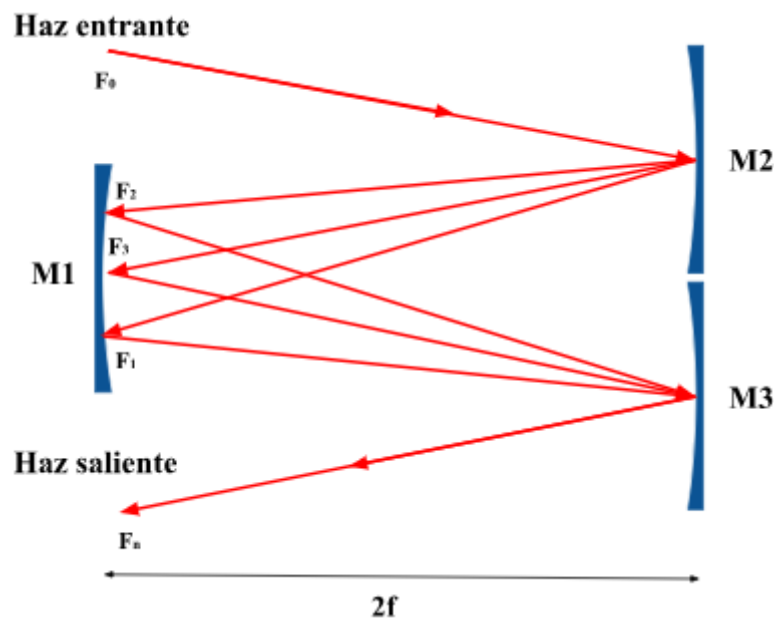


Figura 5. Disposición de los espejos y funcionamiento de la celda White

El haz de luz entra en el espejo M1 por un lateral y sigue un recorrido de ocho pasos reflectantes: primero rebota en M2, luego en M1, seguido de M3, y vuelve a M1. Este ciclo de cuatro pasos se repite hasta que el haz sale de la celda, siempre en múltiplos de cuatro. Las reflexiones en M2 y M3 pueden superponerse, pero en M1 deben ser únicas y numeradas desde  $F_0$  (entrada) hasta  $F_n$  (salida). El recorrido total se estima según el número de pasos y la distancia focal de los espejos cóncavos.

$$\vartheta_{White} = N_{pasos}^o \cdot 2f \quad (9)$$

La precisión en la rotación de los espejos es crucial, ya que incluso pequeños movimientos pueden afectar el rendimiento y la capacidad de detección de la celda. Este tipo de celdas permite reducir el volumen de gas y aumentar la sensibilidad del instrumento debido al mayor camino óptico.

#### 2.2.2.4.2. Celda Herriott

En cuanto a la celda de Herriott, inventada en 1965 por Donald R. Herriott, se encuentra compuesta por dos espejos cóncavos posicionados uno frente al otro, M1 y M2, con radios de curvatura  $R_1$  y  $R_2$  respectivamente, que pueden ser idénticos o diferentes. Al igual que en la celda White, la distancia entre los espejos está relacionada con la distancia focal de estos siendo en este caso mayor o igual al doble de esta distancia, como se muestra en la siguiente figura.

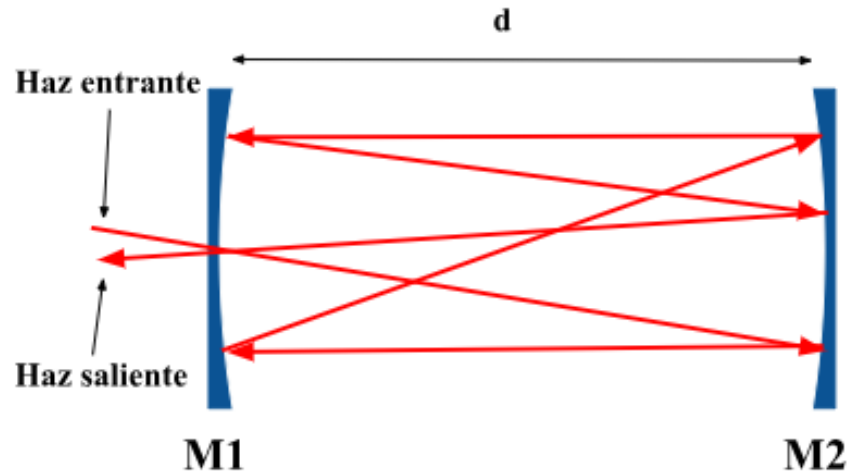


Figura 6. Disposición de los espejos y funcionamiento de la celda Herriott

En este caso, se crea un agujero en el centro del espejo M1, a través del cual se introduce el haz de luz, que rebota  $N$  veces dentro de la celda antes de salir por el mismo orificio de entrada. El número de reflexiones depende de los tres parámetros del sistema: los radios de curvatura de los espejos ( $R_1$  y  $R_2$ ) y la distancia entre ellos ( $d$ ). A diferencia de la celda White, la rotación de los espejos se encuentra fija, lo que es una ventaja sobre esta ya que resulta menos probable un desalineamiento. Al emplear este tipo de celdas, se puede reducir el volumen de la mezcla de gases y, al mismo tiempo, aumentar la sensibilidad del instrumento gracias al incremento del camino óptico.

#### 2.2.2.4.3. Celda circular

Finalmente, en este trabajo se emplea una variante de celda multipaso que se caracteriza por su disposición de espejos en un patrón circular, que constituye la base de su funcionamiento. En este diseño, el haz láser entra en un espejo circular con una superficie interna recubierta de un material altamente reflectante. A partir de ahí, el haz se refleja repetidamente entre los espejos internos de la celda, formando un patrón de reflexión en la pared lateral de la celda. Esta variante fue introducida por primera vez en 1994 por Chernin [22][23], diseño en el cual el haz de luz incidía a la celda por un orificio y, tras rebotar en el interior en una porción de patrón de polígono estrellado regular, salía por un orificio distinto. Esto último justifica que el patrón de reflexiones no sea una estrella perfecta, sino una parte de esta. El principal problema con este diseño radica en la limitación del rango ajustable del ángulo de incidencia del haz láser, que a su vez afecta el rango de longitud de camino óptico (OPL) efectiva que se puede lograr en la celda [24].



Por esta razón, J. Ofner en 2010 introdujo una mejora para una celda multipaso circular en la cual se utiliza un mismo orificio como entrada y salida del haz de luz [25], los cuales permiten una más fácil alineación y un rango de OPL ajustable. Esto consigue eliminar la necesidad de separar los puertos de entrada y salida, lo que simplifica la configuración y reduce la complejidad del sistema. En este caso, las reflexiones en el material de alta reflectividad del interior de la celda aparecen circularmente en el mismo plano en un patrón de completo de polígono estrellado regular, maximizando así la longitud de camino óptico efectiva, con respecto al diseño de Chernin.

En este nuevo diseño, la OPL y, consecuentemente, el número de reflexiones en el interior de la celda, dependen del ángulo de incidencia del haz de luz. Cuantas más puntas tenga el polígono, es decir, cuantas más reflexiones ocurran en el interior de la celda, mayor será la longitud de camino óptico efectiva. Este comportamiento se basa en un ciclo euleriano, en el cual un haz láser ingresa a un espejo circular bajo un ángulo y se propaga a lo largo de un patrón de estrella-polígono dibujado de un solo trazo [26], como se observa en la siguiente expresión.

$$\theta = 90^\circ \cdot \left(1 - \frac{2q}{p}\right) \quad (10)$$

Donde  $\theta$  es el ángulo de incidencia del láser,  $p$  es el número de puntas de la estrella, o número de reflexión en la cubierta interior altamente reflectante, y  $q$  es un parámetro del sistema. Este parámetro se define como el orden del polígono estrellado, en otras palabras, el número de reflexiones que existen entre una y otra, o saltos. Para un mismo número de reflexiones  $p$  hay multitud de posibilidades para  $q$ , cuanto mayor sea este parámetro, menor será el ángulo de incidencia  $\theta$ .

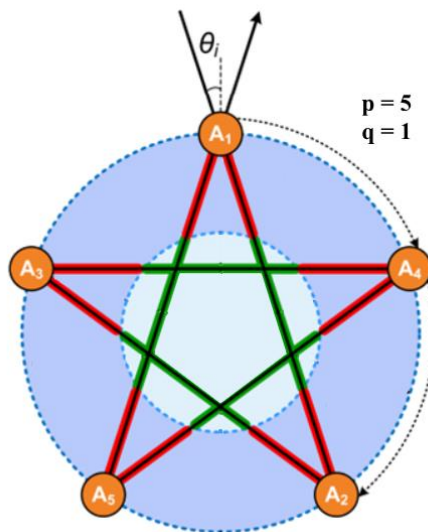


Figura 7. Anotación visual de los parámetros de la trayectoria óptica, tomando como ejemplo un patrón de 5 lados de primer orden.[27]

Cabe destacar que un ligero cambio en el ángulo de incidencia puede variar considerablemente el número de reflexiones y consecuentemente la longitud total de camino óptico, por lo que la alineación es crucial en este tipo de celdas. El rango máximo

de la OPL corresponde al tamaño radial de la cavidad, es decir, su diámetro interno. Por lo general, un aumento en el número de reflexiones lleva a una longitud óptica más extensa, pero también puede resultar en una mayor atenuación de la intensidad lumínica. Esto ocurre porque cada reflexión que experimenta el haz de luz en el interior de la celda multipaso implica una pérdida de intensidad debido a la absorción y dispersión parcial de la luz. Cuantas más reflexiones haya, mayor será la acumulación de estas pérdidas, lo que resulta en una atenuación gradual de la intensidad lumínica a lo largo del recorrido del haz. A pesar de que el aumento en el número de reflexiones puede extender la longitud óptica total, esta atenuación progresiva puede limitar la utilidad práctica de la técnica, especialmente cuando se requiere una detección precisa de señales débiles. Por esto, es importante optimizar el número de reflexiones para obtener la máxima OPL posible sin generar unas pérdidas considerables.

Por último, se presenta en la tabla 2 una comparación de los tipos de celda descritos con anterioridad en base a diferentes aspectos.

TABLA 2. COMPARACIÓN DE CAVIDADES RESONANTES

Tipo de Celda	Camino óptico	Fabricación	Factor de calidad	Alineación
Cilíndrica	Pequeño	Simple	Medio	Simple
CEPAS	Pequeño	Compleja	Alto	Simple
QEPAS	Pequeño	Compleja	Alto	Compleja
Multipaso	Grande	Compleja	Medio	Compleja

### 2.2.3. Detección

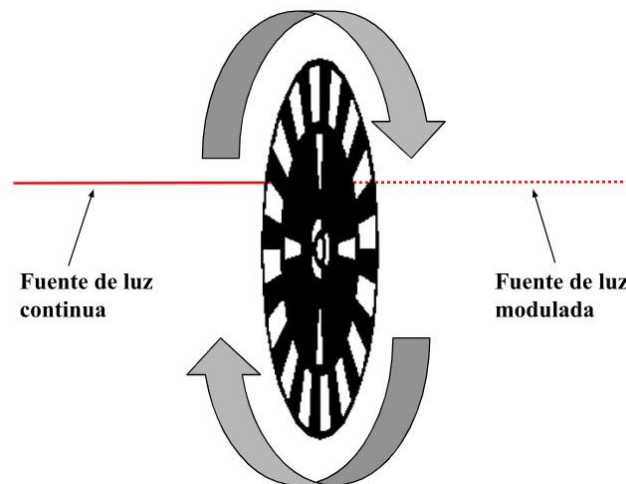
El sistema de detección en un sistema fotoacústico es responsable de capturar y procesar la señal generada por la interacción de la luz con la muestra de interés en la cavidad resonante. La primera parte de este proceso consiste en la transformación de la energía acústica en una forma detectable y medible. Este transductor de señal puede ser un detector piezoeléctrico, un micrófono, como el utilizado en este trabajo, o cualquier otro dispositivo sensible a las variaciones de presión acústica.

Cuando la luz interacciona con la muestra en la celda, se produce una expansión y contracción térmica generando ondas sonoras, como se explicó en secciones anteriores. Estas ondas provocan fluctuaciones de presión en el medio circundante que son capturadas por estos micrófonos y convertidas en señales eléctricas proporcionales a la intensidad del fenómeno fotoacústico. Para que las señales puedan ser detectadas de manera efectiva, los micrófonos se colocan en un lugar estratégico dentro de la celda, donde la captación de señales se optimice.

La segunda parte de este proceso se trata del procesamiento de estas señales captadas por los transductores, llevado a cabo por un dispositivo diseñado para tal objetivo, un amplificador Lock-in. Estos dispositivos son capaces de, con la ayuda de diferentes técnicas de modulación, distinguir la señal de interés del ruido. Al modular la señal de entrada con una frecuencia conocida para luego demodularla con la misma frecuencia en el dispositivo enfoca la detección únicamente en la señal de interés. El ruido, que generalmente no está modulado a la misma frecuencia, se elimina efectivamente durante este proceso de demodulación, lo que permite una detección precisa de la señal débil incluso en presencia de niveles altos de ruido. Algunas de estas técnicas son la modulación en amplitud (AM) y la espectroscopía de modulación en longitud de onda (WMS)

### 2.2.3.1. Modulación en amplitud

La modulación en amplitud (AM, Amplitude Modulation, por sus siglas en inglés) se trata de un método fundamental en la transmisión de señales, que puede aplicarse tanto en comunicaciones como en técnicas de medición científicas, como lo es la espectroscopía fotoacústica, donde se utiliza para controlar la intensidad de la fuente de luz.



*Figura 8. Funcionamiento de la modulación en amplitud por un chopper mecánico [28]*

Se parte de una fuente de luz que emite de manera continua, ya sea un láser, LED o cualquier otra fuente de luz adecuada. Para implementar la modulación en amplitud en sistemas ópticos, se altera la intensidad del láser a través de un dispositivo externo, como un modulador electroóptico o un chopper mecánico, el utilizado en este trabajo. Un chopper es, en esencia un disco mecánico que gira a una velocidad constante y tiene secciones alternas opacas y transparentes o ranuras. Al girar frente a una fuente de luz, el chopper interrumpe periódicamente el haz de luz, creando pulsos de luz que golpean la muestra a una frecuencia determinada tanto por la rotación del chopper como el ancho de las ranuras. Esta interrupción periódica es la responsable de llevar a cabo la modulación, donde la amplitud de la luz varía entre máximos, cuando la luz pasa a través de las ranuras, y ceros, cuando las secciones opacas bloquean la luz [29].

### 2.2.3.2. Espectroscopía de modulación en longitud de onda

La espectroscopía de modulación de longitud de onda (WMS, por sus siglas en inglés "Wavelength Modulation Spectroscopy"), es una técnica avanzada utilizada para aumentar la sensibilidad y la selectividad en la detección de gases y otros componentes en una mezcla. Este método es especialmente valioso en situaciones donde el fondo de ruido puede ser alto o donde las señales son inherentemente débiles.

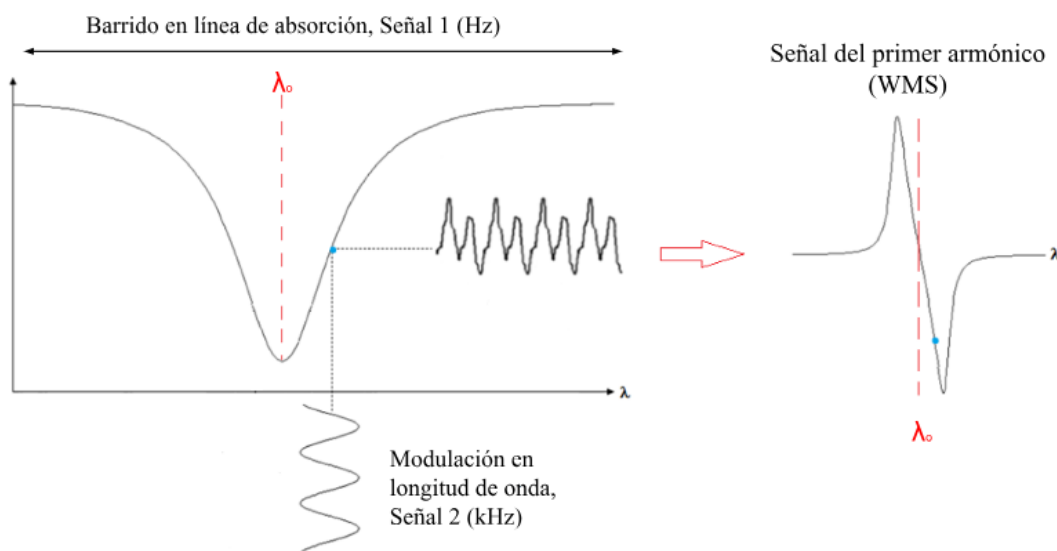


Figura 9. Señal del primer armónico generada al aplicar una modulación en longitud de onda

La técnica implica la modulación periódica de la longitud de onda de la luz emitida por una fuente, generalmente un diodo láser. La longitud de onda se ajusta de forma que oscile alrededor de una línea de absorción específica de la muestra de gas que se desea detectar. Para ello, el láser se modula utilizando dos señales: una señal de baja frecuencia que realiza un barrido en la línea de absorción, permitiendo detectar de forma efectiva la muestra de interés (señal 1) y una señal de mayor frecuencia, en el rango de los kilohercios, que causa la modulación de la longitud de onda emitida cerca de la transición específica de interés (señal 2) [30]. Cuando la luz modulada incide sobre la muestra, las moléculas de esta absorben la luz específicamente en las longitudes de onda de sus líneas espectrales características.

La fuente de luz más común, y la utilizada en este trabajo por las siguientes razones, utilizada con modulación en longitud de onda se trata del diodo láser, debido a su bajo ancho de banda y a su rápida sintonización de frecuencia [31][32]. La forma de modular un diodo láser es a través de su corriente de inyección, aplicándole una pequeña onda sinusoidal con una frecuencia de modulación determinada que provoca una modulación de la longitud de onda del láser.

De esta forma, la frecuencia de las ondas acústicas generadas, y captadas por los sensores, corresponde a la frecuencia de modulación, permitiendo utilizar técnicas de filtrado y amplificación, haciendo uso de un amplificador Lock-in. En este mismo dispositivo, que

está sincronizado a la misma frecuencia, se multiplica la señal detectada por una referencia que oscila a un múltiplo entero ( $n$ ) de la frecuencia de modulación original de la luz ( $n \cdot f_m$ ). Este proceso se conoce como demodulación síncrona. Al multiplicar la señal detectada por un múltiplo de la frecuencia de modulación, permite al amplificador Lock-in centrarse en los armónicos específicos, ya que cada armónico puede proporcionar información adicional sobre la dinámica de la absorción de la muestra bajo diferentes condiciones de modulación. Después de la multiplicación, la señal contiene componentes a frecuencias más altas y bajas que la frecuencia de referencia. Un filtro paso bajo integrado en el amplificador Lock-in elimina las frecuencias altas, dejando solo la componente de baja frecuencia que es proporcional a la amplitud de la señal fotoacústica en el armónico específico.

Los armónicos son componentes de una señal que ocurren a frecuencias que son múltiplos enteros de la frecuencia de modulación. Cuando la frecuencia de la señal original es modulada periódicamente, se generan armónicos debido a la naturaleza no lineal de la respuesta de la muestra, es decir, si se modula una señal a una frecuencia  $f_m$ , los armónicos ocurrirán a frecuencias  $2f_m$ ,  $3f_m$ ,  $4f_m$ , y así sucesivamente. La utilización de armónicos es esencial para mejorar la sensibilidad y selectividad de la detección, ya que es posible aumentar la relación señal-ruido (SNR) y diferenciar entre varios componentes de la mezcla de gas, enfocando la detección en frecuencias específicas donde el ruido es mínimo.

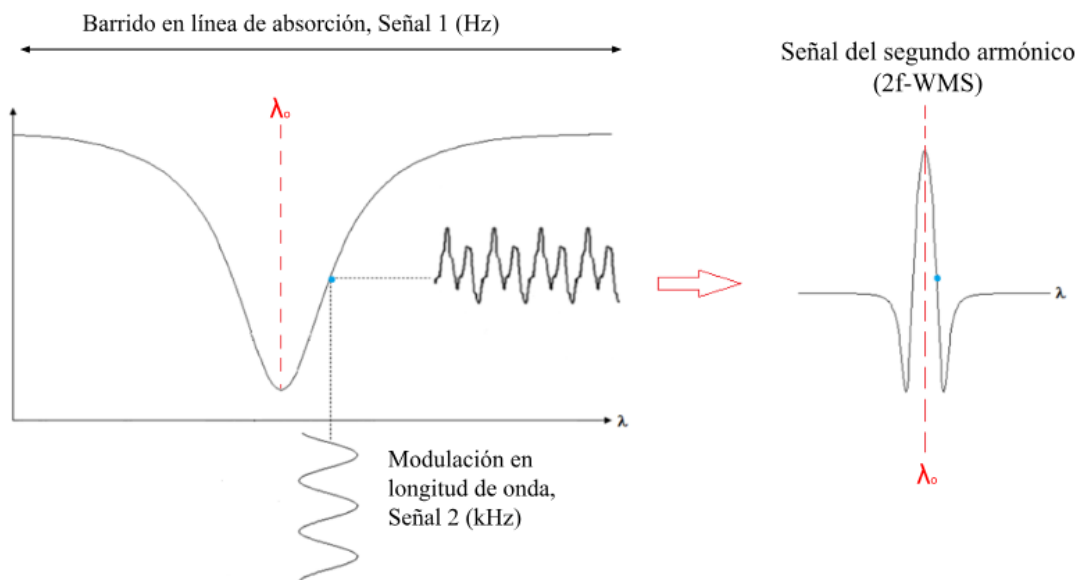


Figura 10. Señal del segundo armónico generada al aplicar una modulación en longitud de onda

En concreto, el segundo armónico ofrece una mejor relación señal-ruido, debido a que el ruido de fondo no modulado generalmente no tiene componentes significativos en los armónicos. También es útil para la detección de bajas concentraciones pues en muchos casos estos son difíciles de detectar en la señal fundamental. La espectroscopía de modulación en frecuencia doble, conocida como 2f-WMS (por sus siglas en inglés, Second-Harmonic Wavelength Modulation Spectroscopy), es una variante de esta misma

técnica que mejora las capacidades de la espectroscopía de modulación en longitud de onda estándar al detectar la señal a una frecuencia que es el doble de la frecuencia de modulación. Esta técnica es particularmente valiosa en la detección precisa y sensible de especies químicas en ambientes ruidosos o bajo condiciones de baja concentración. La forma en que se modula la señal en 2f-WMS es idéntica a la utilizada en la espectroscopía de modulación en longitud de onda estándar (WMS). Sin embargo, la diferencia clave entre ambas técnicas radica en el método de demodulación de la señal, pues se centra únicamente en el segundo armónico.

### 3. DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN

#### 3.1. Descripción del sistema y dispositivos

Como se mencionó en el capítulo 2, cada sistema fotoacústico consta de tres bloques principales: una fuente de luz, una cavidad resonante y un sistema de detección. Cada uno de estos bloques contiene una serie de elementos que colaboran para cumplir su función específica. El diseño general del sistema optoacústico para la detección de compuestos gaseosos contaminantes, el amoniaco, es descrito en la figura 11 donde se muestran los diferentes dispositivos utilizados.

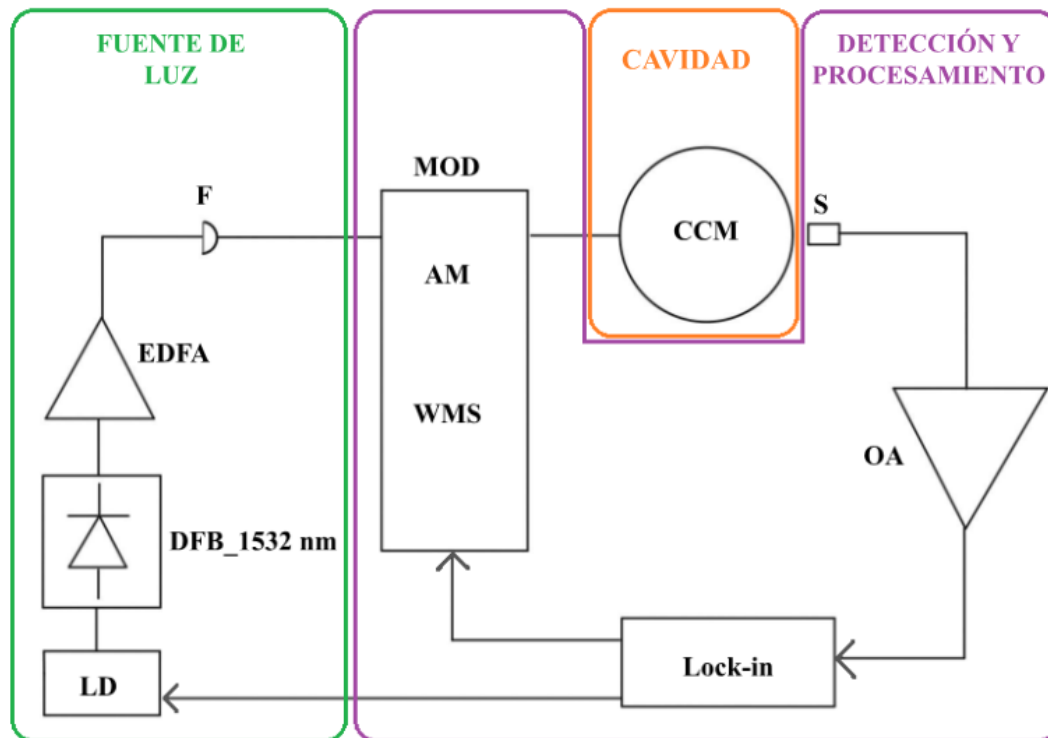


Figura 11. Esquema del sistema de detección de gases mediante fotoacústica

Los cuatro componentes ubicados a la izquierda de la figura 11 (recuadro verde), son controlador de diodo láser (LD, responsable de sintonizar corriente y temperatura a la fuente de luz, que en nuestro caso es un láser de realimentación distribuida), el amplificador de fibra dopada con erbio (EDFA) y el colimador de fibra (F) tienen como objetivo generar y dirigir la fuente de luz hacia la cavidad. Una vez la fuente de luz se colima, es modulada (MOD) a través del chopper, en el caso de AM, para ser introducida en la celda circular multipaso (CCM) y poder detectar correctamente la muestra de gas en el interior. El gas es introducido por los orificios superiores y son instalados tres micrófonos (S) colocados estratégicamente para identificar de forma óptica la onda acústica generada. La tensión de esta señal captada es entonces amplificada por un amplificador de tensión (OA) y enviada al amplificador Lock-in, el cual se encarga de procesar la señal, además de controlar tanto la frecuencia del chopper en modulación en amplitud (AM), como la corriente y frecuencia del diodo láser en modulación por longitud de onda (WMS).

### 3.1.1. Fuente de luz

Se ha escogido el CLD1015 de la marca Thorlabs, que es un controlador compacto para diodos láser y temperatura capaz de manejar diodos láser hasta 1,5 A de corriente láser y 3,0 A de corriente TEC (Thermo Electric Cooler). Diseñado para operar con láseres DFB de tipo 1 (láseres de bombeo) y tipo 2 (láseres tipo DFB). Tiene dos modos de operación del diodo láser, modo de corriente constante (CC) o modo de potencia constante (CP). En el modo de corriente constante se puede aplicar un filtro de reducción de ruido que reduce el ruido de la corriente de salida en un factor de aproximadamente 2. Sin embargo, al habilitar este filtro, la banda de modulación se reduce de 250 kHz a 7.5 kHz. El filtro solo puede habilitarse o deshabilitarse cuando el láser está apagado [33].

Para poder aplicar la modulación por longitud de onda, es necesario conocer los coeficientes de modulación, que dependen del modo de operación en el que se encuentre el controlador y el rango de corriente en ese momento. En el Modo de Corriente Constante (CC), el coeficiente de modulación es  $m = 150 \text{ mA/V}$ . En el Modo de Potencia Constante (CP), el coeficiente de modulación depende del rango de corriente del fotodiodo: para un rango de 2mA, el coeficiente es  $m = 200 \mu\text{A/V}$ , mientras que, para un rango de 20 mA, el coeficiente es  $m = 2 \text{ mA/V}$ .

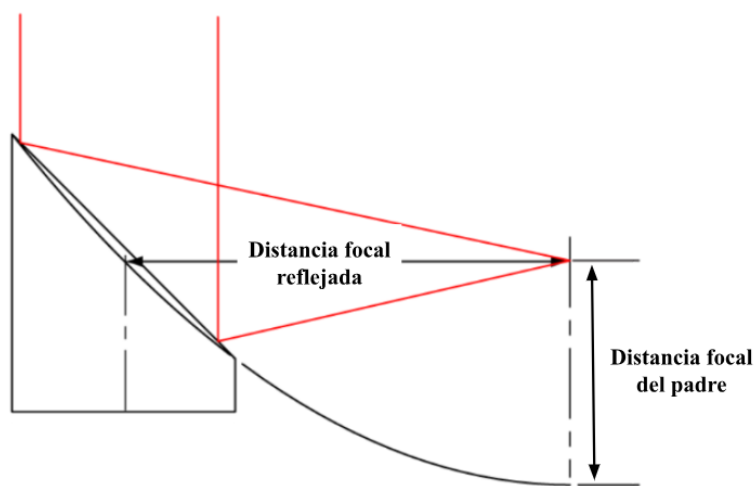
La fuente de luz que se utilizará a lo largo de todo este trabajo se trata de un láser de realimentación distribuida que opera en el infrarrojo cercano, concretamente, el QDFBLD-1530-20 del fabricante Qphotonics. El diodo láser, que emite a 1532 nm con una potencia de salida de 20 mW, ofrece unas características técnicas avanzadas que lo hacen ideal para nuestro objetivo. Tiene una corriente de operación de 100 mA a 25°C, con un coeficiente de temperatura de 0,1 nm/°C y un coeficiente de corriente de 2 pm/mA. Además, tiene un enfriador termoeléctrico que mantiene la estabilidad térmica y un termistor que proporciona un monitoreo de temperatura preciso, con un ancho espectral de 1 a 10 MHz [34]. En un sistema optoacústico, como el desarrollado en este trabajo, la precisión y la estabilidad de la longitud de onda son cruciales para la excitación de la muestra de gas y la obtención de datos fiables, lo que convierte a este diodo láser en un dispositivo óptimo para el sistema.

El amplificador óptico o de fibra dopada con erbio CEFA-C-PB-LP se presenta como un componente crucial en el sistema, debido a su capacidad para proporcionar una amplificación robusta y de bajo ruido a la señal del láser DFB [35]. Con una potencia de salida saturada de hasta 23 dBm y una figura de ruido extremadamente baja, este amplificador garantiza que la señal láser amplificada mantenga una alta relación señal-ruido.

El cuarto componente por destacar es el colimador de fibra F240FC-C de la marca Thorlabs [36]. Para colocar este componente de forma correcta y óptima en el diseño, se hace uso varios soportes proporcionados por Thorlabs, que se describirán en la sección de montaje del sistema.



El MPD269-M01 es un componente relacionado con la dirección del láser hacia la cavidad, un espejo parabólico fuera de eje ("Off-axis") con un recubrimiento de oro protegido, diseñado para aplicaciones ópticas que requieren la colimación o el enfoque de la luz sin aberraciones esféricas o cromáticas, gracias a su superficie parabólica [37]. Este espejo es ideal para sistemas que necesitan una alta reflectancia y precisión en un amplio rango de longitudes de onda. Para nuestro sistema, y debido a las características de la celda multipaso, es necesario que la distancia focal reflejada (RFL) tenga un valor mínimo de 4 pulgadas para que el haz pueda entrar de forma correcta. Se escogió este modelo, pues además de su alta reflectancia, tiene una longitud focal reflejada de 6 pulgadas. En la figura 12 se muestran, tanto la distancia focal reflejada, como la distancia focal del padre, que se refiere a la longitud focal de la parábola completa de la cual el segmento del espejo fuera de eje ha sido tomado.



*Figura 12. Reflexión de la luz en un espejo parabólico "Off-axis"*

### 3.1.2. Cavidad resonante

Uno de los elementos más importantes del sistema es sin duda la cavidad resonante, explicada en detalle en el capítulo 2 y localizada en el centro de la figura 11. Se trata del espacio donde se introduce tanto el haz de luz como la muestra de gas para que se produzca el fenómeno fotoacústico y captar la señal con los respectivos micrófonos. La elección del tipo de celda es fundamental, pues el rendimiento y funcionamiento del sistema entero depende esta. Por ello, se ha escogido una celda multipaso circular, en concreto, el modelo IRcell-4m de la marca IRsweep. En este tipo de celdas, el camino óptico es mucho mayor que en otros tipos como las cilíndricas, por lo que la detección resulta mucho más sencilla.

La celda IRcell-4m es un dispositivo diseñado para la espectroscopía de absorción infrarroja, ofreciendo un camino óptico largo de 4 metros en un diseño compacto [38]. Esta celda es ideal para la detección de trazas de gases y mediciones de alta precisión, lo que cumple nuestro objetivo principal. Utiliza espejos de alta reflectancia en sus paredes interiores que permiten múltiples reflexiones del haz de luz, extendiendo así el camino óptico sin aumentar el tamaño físico de la celda. La celda está diseñada para ser utilizada

en el infrarrojo tanto cercano (700 – 2500 nm) como medio (2500 – 14000 nm). Se trata de una celda multipaso circular con un solo orificio de entrada y salida de luz, fabricada con materiales resistentes a la corrosión y diseñados para minimizar la absorción de la señal, ideal para la detección de gases traza en concentraciones bajas.

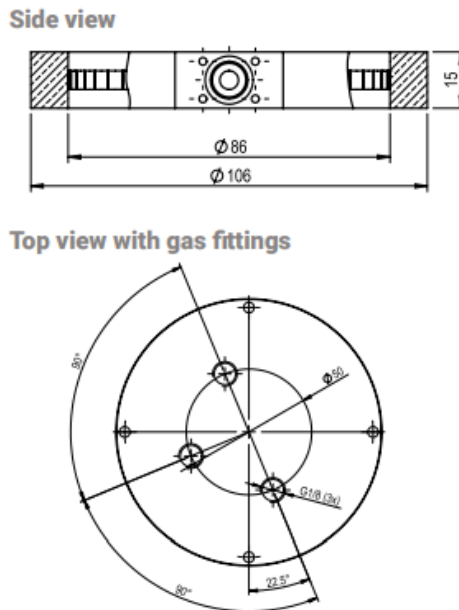


Figura 13. Dimensiones de la celda multipaso IRcell-4m

La celda consta de una estructura circular de 20 mm de grosor que separa el interior de la celda, donde se introduce la muestra, de la pared exterior. Para introducir el gas, el dispositivo cuenta con tres posibles aperturas según se desee. En este caso, se utilizarán solo dos aperturas, una para introducir la mezcla gaseosa y otra para expulsarla fuera de la celda. Además, la base de la celda tiene tres estructuras cilíndricas huecas preparadas para la colocación de micrófonos fotoacústicos.

### 3.1.3. Detección y procesamiento

El último gran bloque del sistema se encuentra delimitado con un cuadro violeta en la figura 11, la detección y procesamiento de las señales. En primer lugar, como elemento sensor se ha escogido el micrófono FG-23329-P07 del fabricante Knowles, que es un dispositivo especializado utilizado para detectar señales acústicas generadas por la absorción de luz en materiales, en aplicaciones de espectroscopía fotoacústica. Este tipo de micrófono convierte las ondas acústicas generadas por el efecto fotoacústico en señales eléctricas que pueden ser analizadas para obtener información sobre la composición y las propiedades del material bajo estudio. Tiene un diámetro de 12.7 mm, opera en un rango de frecuencia de 20 Hz a 20 kHz y tiene una sensibilidad de -35 dB re 1 V/Pa a 1 kHz. Además, posee una relación señal/ruido (SNR) típica de 58 dB [39]. Todas estas características lo convierten en un micrófono óptimo para el sistema a montar.

Dado que la señal captada por el micrófono tiene amplitudes muy pequeñas, del orden de microvoltios, se ha decidido introducir un amplificador de tensión. El DHPVA-101 es un

amplificador de voltaje de banda ancha con ganancia variable fabricado por Femto, diseñado para la recuperación de señales [40]. Ofrece una ganancia variable que va de 10 a 60 dB, ajustable en pasos de 10 dB. Esta característica permite una gran flexibilidad a la hora de amplificar la señal, que se estudiará más adelante. Su banda ancha se extiende desde DC hasta 100 MHz, con la opción de limitarla a 10 MHz, lo que permite un rendimiento óptimo en diferentes frecuencias. El dispositivo permite el acoplamiento conmutable entre AC y DC, proporcionando versatilidad adicional en la configuración del sistema.

Con el haz de luz generado, amplificado y dirigido hacia la celda, se necesita de un chopper para realizar la modulación por amplitud explicada en el capítulo 2. Se ha escogido el controlador óptico MC2000B y su cuchilla de chopper asociada MC1F10HP de la marca Thorlabs. Se trata de un controlador óptico avanzado diseñado para crear pulsos de luz a partir de un haz continuo, ya sea de una fuente de luz coherente o incoherente. Esta versión mejorada del MC2000 ofrece tiempos de bloqueo más rápidos, mejores gráficos y una mayor selección de cuchillas. Utiliza un diseño de control de velocidad de motor con bucle de fase bloqueado (PLL) para mantener con precisión la velocidad de corte y la fase de una señal de referencia [41].

El controlador incluye un sintetizador de frecuencia interno estabilizado por cristal para proporcionar una referencia de frecuencia precisa y estable, garantizando un rendimiento fiable a largo plazo. Además, permite la sincronización con señales de referencia externas, incluidos amplificadores Lock-in como el utilizado en nuestro sistema. El chopper MC2000B utiliza una variedad de cuchillas para diferentes aplicaciones de modulación de luz, ya que cada tipo de cuchilla está diseñada para proporcionar una frecuencia de corte específica y características de ranurado que permiten un control preciso sobre el haz de luz. La cuchilla de alta precisión MC1F10HP es capaz de modular a dos frecuencias al mismo tiempo debido a su doble ranurado, 100 en el borde exterior y 10 en el interior. De esta forma, en el interior se establece un rango de frecuencia de 20 Hz a 1 KHz, mientras que en el exterior se establece un rango de 200 Hz a 10 kHz, por lo que se utilizará el borde exterior, ya que la frecuencia deseada se encuentra en dicho rango.

En siguiente lugar, el dispositivo que procesa las señales captadas por el micrófono y amplificadas por el amplificador de tensión, además de controlar tanto el chopper en la modulación de amplitud como el controlador del diodo láser en modulación en longitud de onda, el amplificador Lock-in. Se escogió el modelo HF2LI del fabricante Zurich Instruments. El HF2LI es un amplificador Lock-in avanzado de Zurich Instruments [42], diseñado para aplicaciones de laboratorio que requieren alta precisión y un amplio rango de operación que puede configurarse con varias opciones para adaptarse a diferentes necesidades de medición.

En cuanto a los modos de operación, el HF2LI ofrece un modo de referencia interna, que permite definir manualmente la frecuencia del oscilador interno, ideal para aplicaciones donde se necesita un control preciso y estable. Además, cuenta con un modo de referencia

externa, en el cual la frecuencia del oscilador se adapta a una referencia externa utilizando un PLL (Phase-Locked Loop, por sus siglas en inglés) para asegurar la sincronización. El HF2LI soporta frecuencias de referencia interna que van desde 0.7  $\mu\text{Hz}$  hasta 100 MHz, con una resolución de 0.7  $\mu\text{Hz}$ . Incluye controles para seis demoduladores configurables, con opciones adicionales disponibles mediante la actualización a HF2-MF. Además, proporciona control para dos osciladores internos, con opciones de ajuste manual y referencia externa. Además, cuenta con una opción, la HF2LI-MOD, que facilita la modulación y demodulación de señales AM y FM, algo esencial para el sistema.

En relación a las entradas y salidas, el rango de entrada es ajustable entre 1 mV y 1.5 V, con una sensibilidad de rango completo de 1 nV a 1.5 V, con impedancia de entrada conmutable entre 50  $\Omega$  y aproximadamente 1 M $\Omega$ , lo que permite manejar diferentes tipos de fuentes de señal. El acoplamiento de entrada tiene opciones de acoplamiento AC/DC para manejar señales con componentes de DC grandes y evitar la saturación durante la amplificación, o por el contrario filtrar las componentes DC de la señal y procesar solamente la señal AC. El HF2LI se destaca por su rendimiento y precisión, ya que tiene un ruido de entrada menor a 5 nV/ $\sqrt{\text{Hz}}$  para frecuencias mayores a 10 kHz, asegurando una baja interferencia en mediciones precisas. La interfaz de usuario del HF2LI se gestiona principalmente a través del software LabOne, que ofrece una visualización completa de las configuraciones y propiedades de generación y demodulación de señales, además de poder ser controlado con LabVIEW conjuntamente, como se verá en la sección dedicada a ello.

### **3.2. Software de control y medición**

Se utilizó LabVIEW (Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench) para la adquisición de datos y la instrumentación, permitiendo gestionar los distintos parámetros relevantes del sistema. Al integrar estos componentes con LabVIEW, se conforma un sistema fotoacústico completo y eficiente. Se van a utilizar dos software de control, uno proporcionado por el fabricante Zurich Instruments hecho a medida para el control del amplificador Lock-in denominado LabOne [43], y otro será LabVIEW [44] que controlará todo lo demás. Además, a través de LabVIEW es posible conectarse con LabOne unificando así el control total en la mayoría de los casos. Se utilizarán, a su vez, dos programas de LabVIEW, uno enfocado a la monitorización de la mezcla de gases introducida en la celda y otro enfocado en la adquisición de datos y control de dispositivos. El primero ha sido desarrollado por el grupo de investigación del departamento de tecnología electrónica, mientras que el segundo fue desarrollado en este mismo trabajo.

El programa enfocado al control de la concentración de amoníaco que se introduce en la celda se basa en controladores de flujo que se comunican con LabVIEW para dejar pasar la cantidad de cada tipo de gas deseada. Para poner el sistema en marcha se deben seguir unos pasos:

- Introducir la concentración en ppm de la botella del gas y el flujo total deseado, en ml/min.
- Configurar la concentración, en ppm o en porcentaje, que se desea tener.
- Cargar los datos para que el programa calcule las aperturas de cada controlador de flujo y deje pasar las cantidades de gas de relleno, nitrógeno, y de gas a detectar, amoníaco, deseadas.

Por otro lado, se encuentra el programa enfocado tanto en la adquisición de datos como en el control de los distintos dispositivos. Cuenta con una interfaz, como se muestra en la figura 6, a través de la cual se pueden enviar datos tanto al controlador del chopper como al del diodo láser, al igual que recibir y graficar los datos obtenidos por los micrófonos y enviados al amplificador Lock-in.



Figura 14. Interfaz del programa de adquisición y control de LabVIEW

El sistema cuenta con hasta 14 estados cada uno con su función, como realizar barridos en corriente o en frecuencia, transformar datos en variables manejables o guardar las muestras en archivos de texto para su posterior análisis. El estado más importante se ocupa de la adquisición, el cual recibe los valores de la amplitud captada por el micrófono representada en componentes X ( $V_{rms}$ ) e Y ( $V_{rms}$ ), la fase de oscilación en radianes y la frecuencia en hertzios, y los opera de una forma concreta para obtener tanto el valor  $V_{rms}$  total como la fase en grados. Estos datos se envían a otro estado, donde es calculada tanto su media como su desviación estándar, y son almacenados en archivos de texto. El funcionamiento general del sistema viene descrito en la figura 15 mediante un diagrama de flujo.

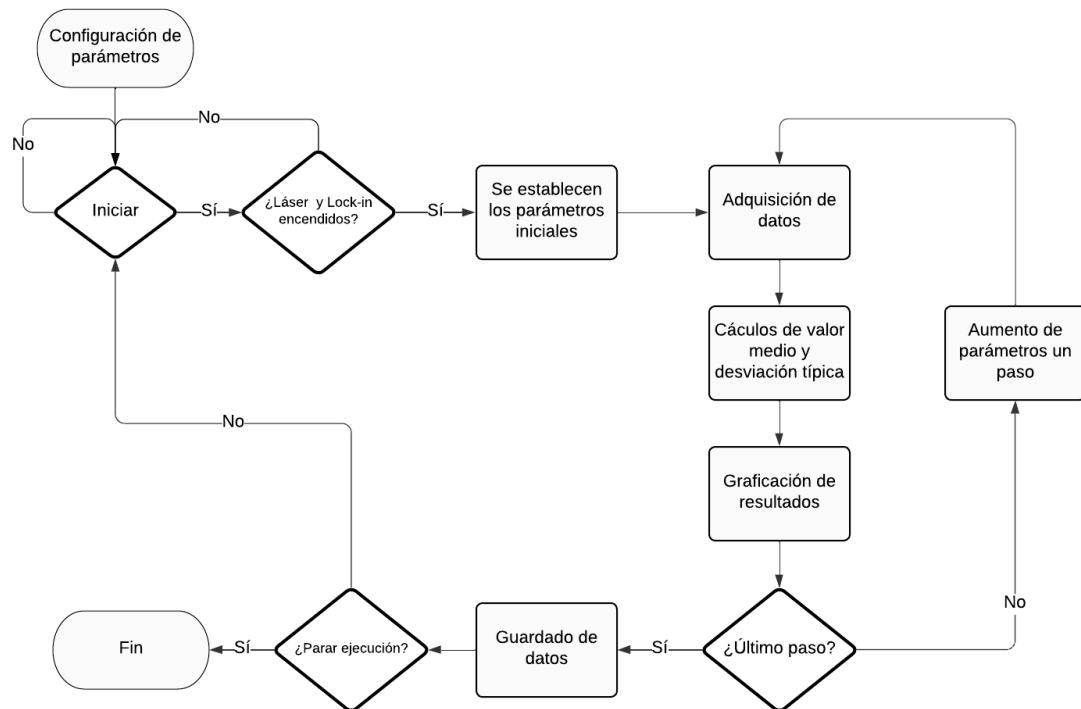


Figura 15. Diagrama de flujo del programa enfocado a la adquisición de datos y control de dispositivos

Por último, se expone una captura de pantalla del estado dedicado a la adquisición de datos durante un barrido de la frecuencia del chopper.

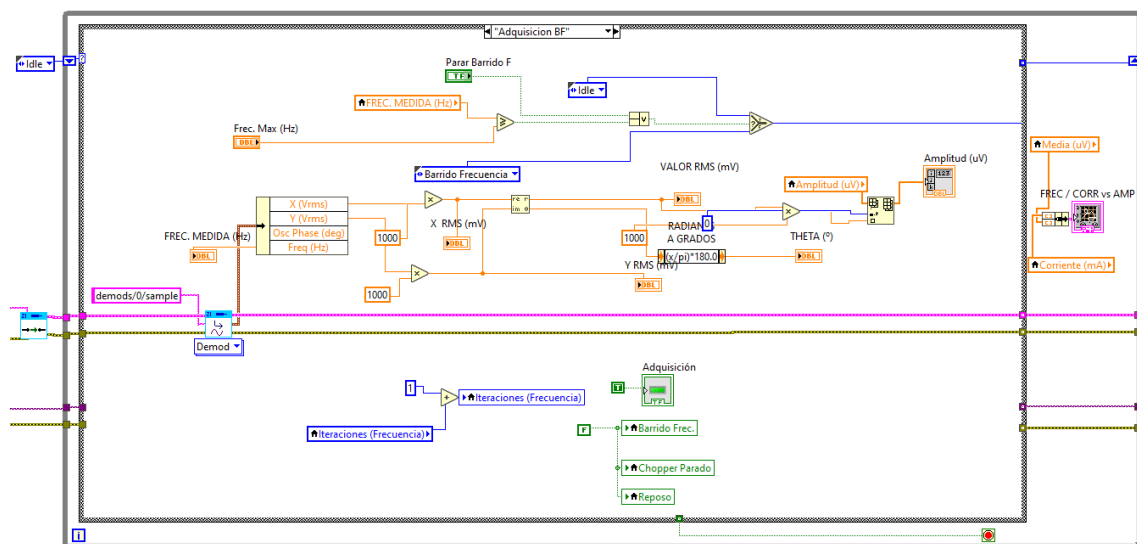


Figura 16. Estado para la adquisición de datos para el barrido de valores de frecuencia

### 3.3. Montaje del sistema

Una vez elegidos todos los elementos y descrito el funcionamiento general del sistema, se procede al montaje y conexionado del mismo. Cabe destacar que, dependiendo de la modulación que se esté utilizando en cada caso, el conexionado se llevará a cabo de una forma u otra. Primero se describirá el montaje general del sistema preparado para realizar una modulación en amplitud, pues es el método más rápido para realizar las

caracterizaciones iniciales de los parámetros del sistema, para luego explicar el montaje del sistema cuando la modulación por longitud de onda vaya a ser la utilizada.

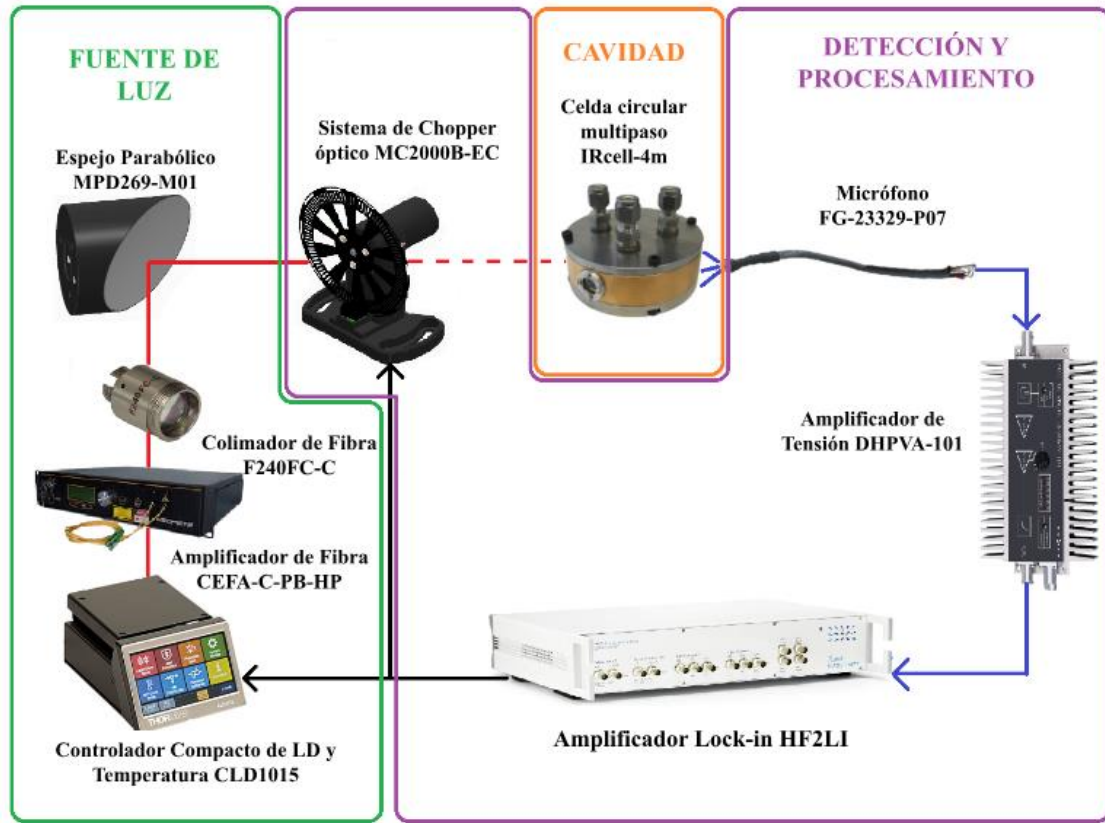


Figura 17. Distribución y comunicación entre los dispositivos del sistema

### 3.3.1. Fijación de elementos ópticos

El sistema descrito comienza con el controlador de diodo láser CLD1015, que se encarga de enviar un láser DFB encapsulado en mariposa a través de una fibra óptica hacia el amplificador de fibra CEFA-C-PB-LP. Este amplificador, previamente detallado en su funcionamiento y objetivos, amplifica la señal láser hasta alcanzar una salida de 1000 mA. La razón para utilizar esta alta corriente de salida es asegurar una señal láser suficientemente potente para aplicaciones posteriores, optimizando la amplificación sin comprometer la estabilidad del sistema.

Seguidamente, el láser se dirige mediante fibra óptica hacia el colimador de fibra F240FC-C. Este colimador se encuentra sujeto mediante el adaptador del fabricante Thorlabs AD12NT [47], el cual tiene un orificio liso interno que asegura el colimador en un punto fijo mediante el uso de dos tornillos de fijación de tipo M4 x 0.7, con una longitud de 6 mm. Estos tornillos están diseñados para asegurar componentes ópticos sin dañar su superficie. La punta de nylon ayuda a mantener una sujeción firme y estable, mientras protege el componente de posibles rayones o deformaciones causadas por el contacto directo con metal. A su vez, este adaptador se encuentra posicionado en el interior del orificio del soporte cinemático roscado KM100T [48]. Este soporte permite ajustes precisos de inclinación y basculación (tip/tilt) gracias a dos ajustadores de

precisión, que facilitan la alineación fina del láser sin necesidad de desmontar el soporte, asegurando una mínima variación en la posición del haz.

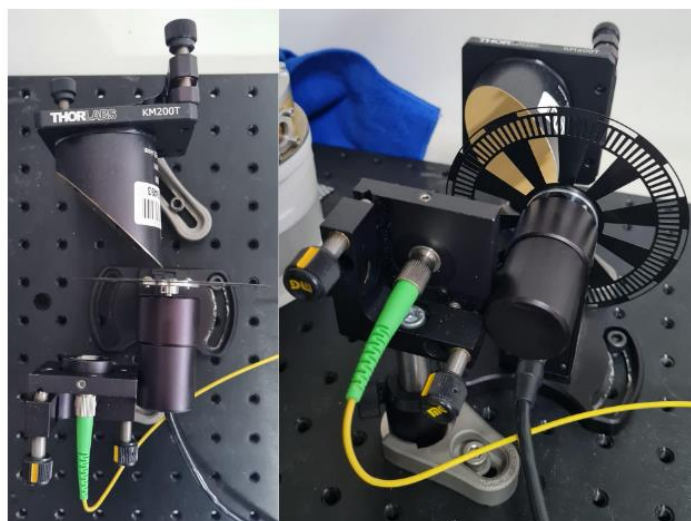
Para poder colocar estos elementos a la altura correcta, se hará uso tanto del poste óptico TR3 [49] como del soporte de poste PH1.5E. Este último cuenta con un tornillo de mariposa hexagonal con resorte, que permite un ajuste fácil y seguro del poste, manteniendo el colimador en la altura y posición deseada. Por último, en lo relacionado a la colocación del colimador de fibra, se introducirá una horquilla de sujeción para, como su propio nombre indica, asegurar toda la estructura sobre la base de agujeros del laboratorio, por lo que se ha escogido el modelo CF038 [50]. Todos estos elementos, que se pueden apreciar correctamente montados en la siguiente figura, son fabricados por la empresa Thorlabs.



*Figura 18. Montaje óptico de precisión del colimador de fibra*

Una vez que el láser atraviesa el colimador de fibra F240FC-C, el medio de transmisión cambia de fibra óptica a aire. El haz de luz láser colimado, al estar en el rango del infrarrojo cercano (NIR), se vuelve invisible al ojo humano. El siguiente dispositivo en el camino del láser es el chopper MC2000B, cuyas funciones fueron explicadas tanto en la sección de modulación en amplitud, como en la sección anterior. El controlador del chopper se configura para operar bajo el control del amplificador Lock-in mediante una señal externa. Para lograr esto, se seleccionan las ranuras exteriores del disco del chopper, lo que garantiza que la frecuencia de corte real sea la que introduce el amplificador. Esta configuración permite que la frecuencia del chopper sea dictada por el amplificador Lock-in, asegurando una sincronización precisa y optimizando la precisión en las mediciones del sistema. El chopper se coloca a mitad de camino entre el colimador de fibra y el espejo parabólico, de forma que el haz de luz atraviese las ranuras externas, para modular el haz del láser a la frecuencia indicada por el controlador. Para sujetarlo a la base y que su desplazamiento sea imposible, simplemente se utiliza un tornillo en uno de sus laterales.





*Figura 19. Montaje óptico de precisión del colimador de fibra, el chopper y el espejo parabólico desde distintas perspectivas*

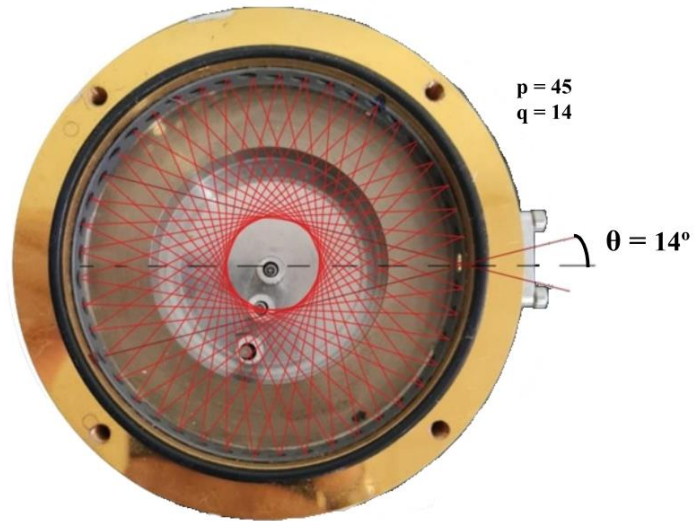
Al igual que ocurre con el colimador de fibra, el espejo parabólico MPD269-M01 necesita hacer uso de distintos soportes para colocarse de manera óptima, asegurando que la distancia focal reflejada de 4 pulgadas se alinee perfectamente con la celda, como se describe en la siguiente sección. En este caso, se escoge el soporte cinemático roscado KM200T para asegurar el espejo a en una posición fija, que también permite ajustes precisos de inclinación y basculación al igual que su hermano. En esta configuración óptica, se utiliza el soporte óptico modelo TR2, que es ligeramente más corto que el TR3. Esta elección se debe a que el soporte cinemático roscado utilizado es más grande, requiriendo un poste de menor longitud para mantener la altura adecuada. El soporte del poste es el mismo que se usa para el colimador de fibra. Por último, se utiliza una horquilla de fijación ligeramente más grande, en concreto el modelo CF175, ya que permite mover el espejo parabólico ligeramente antes de fijarlo en una posición definitiva, facilitando una alineación precisa del sistema óptico.

### **3.3.2. Alineación de la celda multipaso**

Según queda descrito en las hojas de características de la celda IRcell-4m, para el funcionamiento óptimo de la detección fotoacústica, se han de cumplir unas condiciones:

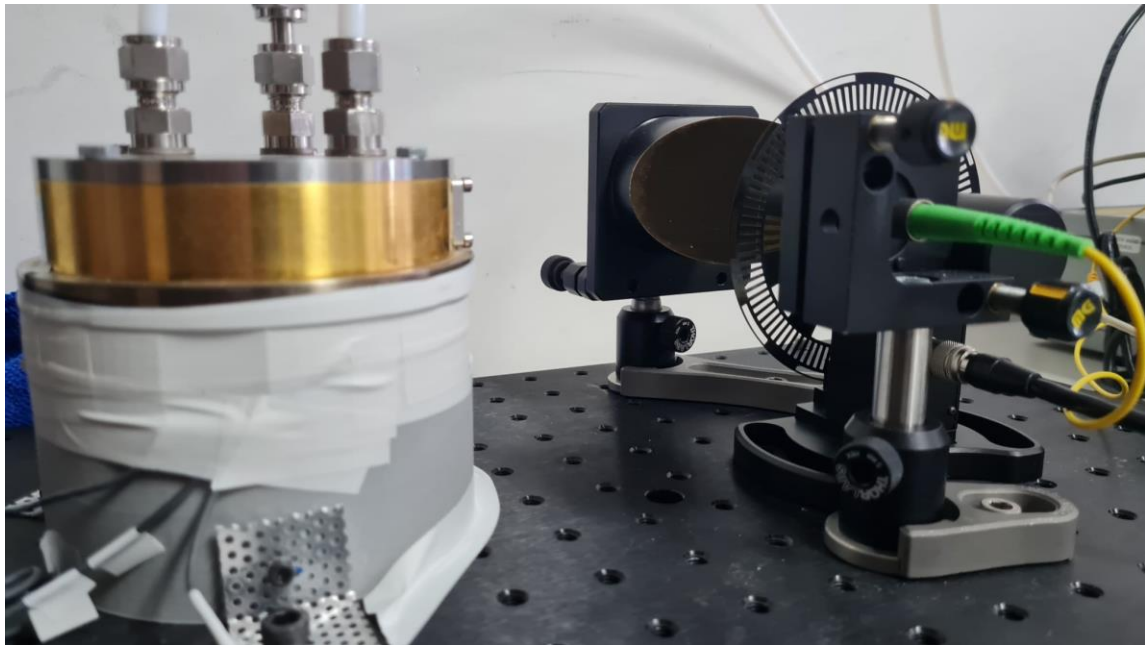
- El haz de luz debe tener un ángulo de incidencia de  $14^\circ$ , lo que genera un polígono estrellado regular de 45 puntas ( $p$ ) en el interior de la celda. Consecuentemente, se obtiene un orden de polígono de 14 ( $q$ ), es decir, entre una reflexión del láser y la siguiente, hay un salto de 14 reflexiones.
- El haz de luz debe entrar exactamente por el orificio de manera horizontal; el espejo y el orificio deben estar a la misma altura.
- La distancia focal reflejada del espejo debe ser exactamente de 4 pulgadas para que el láser esté lo más colimado posible en el centro de la celda circular multipaso.

Al cumplirse estas especificaciones, se obtiene un polígono de reflexión como el mostrado en la figura 12.



*Figura 20. Alineación óptica teórica de la celda IRcell-4m*

Dado que la celda no tiene ningún tipo de soporte, se ha diseñado una estructura personalizada, impresa en 3D, para mantener la celda a una altura constante, sin comprometer el funcionamiento ni de la misma ni de los micrófonos fotoacústicos.



*Figura 21. Colocación de los elementos ópticos del sistema*

Con la celda fijada en la base y el haz de luz alineado, se procede a tapar la celda y a introducir los tubos a través de los cuales se llevará el gas a esta. Cuenta con dos tubos, uno de entrada y otro de salida de flujo, tal y como se muestra en la figura 13, donde se ve también la disposición final de todos los elementos ya descritos.

### 3.3.3. Adquisición de señales

El próximo paso es la colocación de los micrófonos fotoacústicos en el interior de la celda. Para ello, se introducen por la parte inferior de esta, por los tres orificios designados, y asegurados con silicona en la parte exterior. Posteriormente, los micrófonos se colocan de forma que sus terminales (señal, tensión y tierra) sean accesibles desde fuera de la cavidad. El método de alimentación serán dos pilas, colocadas tanto a tierra como a tensión, mientras que la señal será captada y enviada al amplificador de tensión DHPVA-101 por un conector BNC. Por último, la señal ya amplificada es enviada al amplificador Lock-in también por un conector BNC.

El amplificador Lock-in HF2LI recibe y procesa la señal para su posterior análisis. En el caso de utilizar modulación en amplitud, el amplificador activa una salida para enviar la frecuencia al controlador del chopper mediante un cable BNC. En concreto, se envía una señal sinusoidal de 2.5V de amplitud y una frecuencia determinada (según lo deseado), que es la amplitud requerida descrita en la hoja de características del controlador. Por el contrario, si se trata de modulación en longitud de onda, se enviará a través de un cable de conector BNC-SMA la información necesaria para modular el láser. En específico, se envía una señal de frecuencia constante, la frecuencia óptima de detección, y una amplitud determinada, como se explicó en la anterior sección.

Para asegurar un rendimiento óptimo y minimizar las pérdidas de señal, los componentes robustos del sistema (controlador del láser, controlador del chopper, amplificador de fibra y amplificador Lock-in) se colocan de manera que la distancia entre ellos sea mínima. Esta disposición eficiente no solo reduce las pérdidas, sino que también maximiza el espacio disponible en el laboratorio.

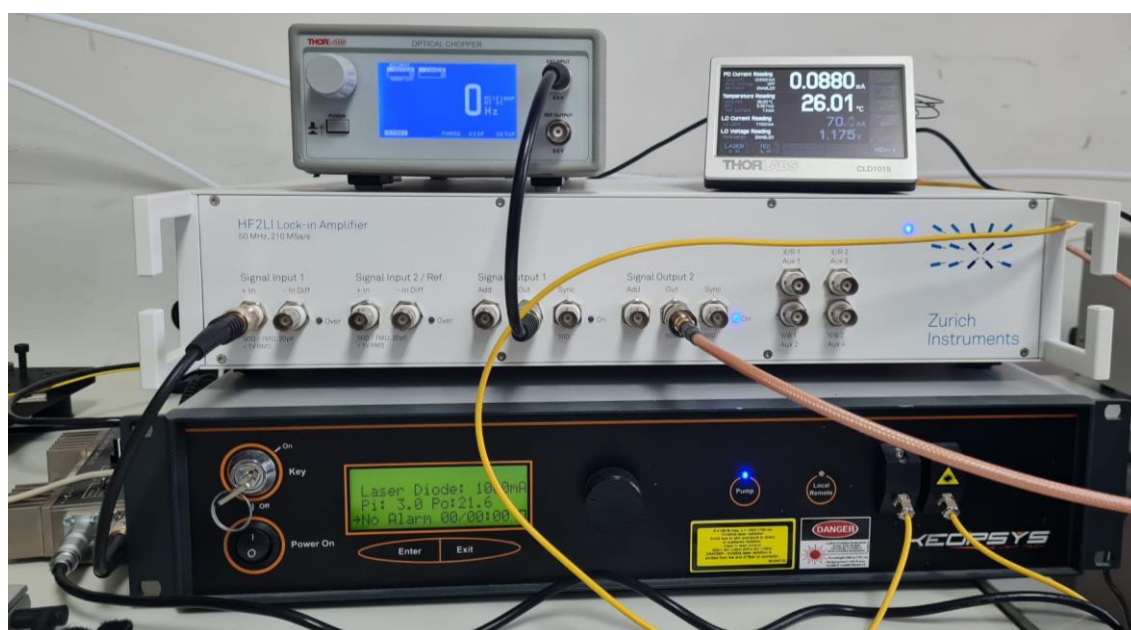


Figura 22. Colocación de los dispositivos robustos del sistema

Para concluir la descripción del montaje y el conexionado entre dispositivos, y así introducir la siguiente sección, cabe mencionar que tanto el amplificador Lock-in como

el controlador del láser se conectan mediante un puerto USB al ordenador para su posterior control haciendo uso del software LabVIEW.

### 3.4. Procedimiento experimental

Puesto que se trata de un sistema complejo, hay muchas variables que influyen directamente en la señal acústica captada por el micrófono, como lo es la frecuencia óptima de modulación, la amplificación de la señal eléctrica, o la corriente del láser, entre otras. Antes de llevar a cabo las comparaciones entre las dos diferentes modulaciones, en amplitud y en longitud de onda, se realizaron una serie de pruebas con el fin de encontrar los valores óptimos para cada variable que hacen que la señal de salida sea lo más estable y alta posible. Las citadas pruebas serán descritas a continuación.

Cabe mencionar que todos los experimentos siguientes de afinación del sistema se realizaron utilizando el chopper con modulación en amplitud. Para ello, se envía al controlador MC2000B una señal sinusoidal de 2.5V con la frecuencia deseada, diferente en cada caso, y se coloca el chopper de forma que el láser atraviese las ranuras exteriores.

#### 3.4.1. Barrido en frecuencia

Antes de realizar los experimentos enfocados en la obtención de la frecuencia de resonancia óptima, se procedió a analizar la respuesta del sistema en base a distintas ganancias de amplificación ya que, como se ha explicado en secciones anteriores, el amplificador de tensión escogido es capaz de amplificar la señal a diferentes ganancias hasta un máximo de 60dB. Para ello, se estableció una corriente de inyección del láser de 94 mA, una temperatura de operación de 26° y se introdujeron 5000ppm de concentración de amoniaco en la celda circular multipaso; se realizó un barrido de valores de la frecuencia de modulación para las distintas ganancias de amplificación.

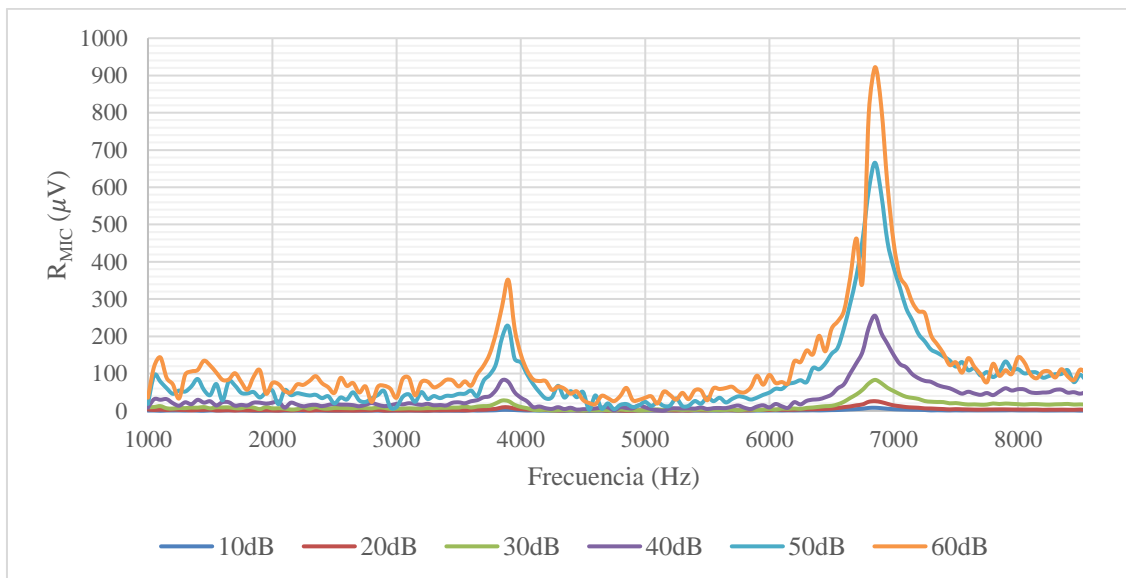
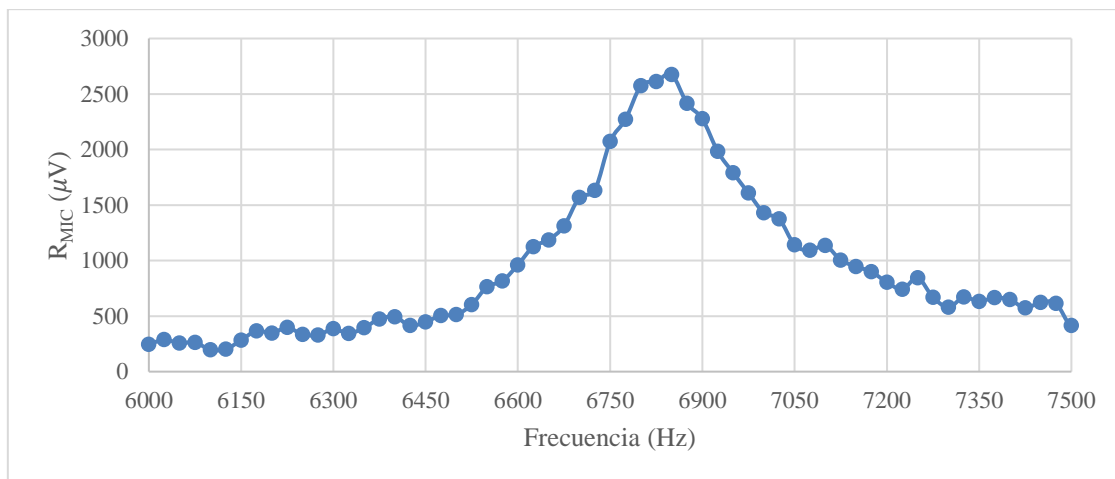


Figura 23. Respuesta en frecuencia con diferentes ganancias de amplificación.

En la figura 23 se observa la respuesta en frecuencia del sistema, con una variabilidad desde 10 dB hasta 60 dB de amplificación, donde se aprecia que el pico principal de amplitud se mantiene en torno a los 7000 Hz en todas las curvas, lo que es una primera indicación de cuál es la frecuencia de resonancia óptima del sistema. A medida que la ganancia aumenta, la amplitud aumenta notablemente, aunque es evidente que también lo hace el ruido de la señal.

Una vez se ha observado que el sistema actúa de forma proporcional a la ganancia aplicada, se procede a identificar la frecuencia óptima de resonancia, es decir, la frecuencia a la cual el sistema responde con la amplitud máxima. En términos físicos, esto significa que la energía suministrada por el haz de luz modulado es convertida de manera más eficiente en la señal acústica que detecta el micrófono. Además, al operar en la frecuencia de resonancia la sensibilidad del sistema se incrementa, ya que la respuesta en amplitud es más alta, lo que permite detectar niveles más bajos de concentración que de otro modo serían difíciles de identificar.

Para ello, se establece una ganancia de amplificación de 60 dB y se realizan medidas para distintas frecuencias. Como se observó en la sección anterior, la frecuencia de resonancia se encuentra en torno a los 7000 Hz, por lo que para este experimento se estableció un rango de frecuencias de 6000 Hz a 7500 Hz. Cabe destacar que, con el fin de mejorar la respuesta del sistema, se movieron ligeramente los elementos del sistema, como la celda multipaso o el espejo parabólico, con respecto a las medidas representadas en la figura 23. Para este caso, se mantuvieron tanto la corriente como la temperatura de operación de la fuente de luz del experimento anterior.



*Figura 24. Frecuencia de resonancia*

La figura 24 muestra la respuesta en frecuencia del sistema con una ganancia fija de 60 dB, corriente del láser constante y concentración de amoníaco máxima, esto es, de 5000 ppm. Como se observa, el pico de amplitud se observa cerca de los 6800 Hz, concretamente a 6850 Hz como se observa en la tabla 2, lo que la hace la frecuencia de resonancia. El pico alcanza una amplitud de más de 2,5 mV, un valor considerablemente

más alto que en procedimientos anteriores, debido a la optimización de este, que sugiere una detección eficaz a dicha frecuencia.

TABLA 3. IDENTIFICACIÓN DE LA FRECUENCIA DE RESONANCIA

Frecuencia (Hz)	Amplitud ( $\mu\text{V}$ )
6950	1790,292
6925	1982,182
6900	2276,290
6875	2415,935
6850	2675,309
6825	2612,892
6800	2574,434
6775	2271,213
6750	2071,669
6725	1633,184

Haciendo uso de los datos proporcionados en la tabla 3, que son los mismos que se encuentran representados en la figura 24, es posible calcular el factor de calidad  $Q$  de la celda a partir de la siguiente expresión.

$$Q = \frac{f_o}{f_2 - f_1} \quad (11)$$

Donde  $f_o$  es la frecuencia de resonancia y  $f_2 - f_1$  es el ancho de banda, es decir, la diferencia entre las frecuencias donde la respuesta del sistema cae 3 dB por debajo de la máxima amplitud.

$$Q = \frac{6850}{6950 - 6735} = 31,86$$

### 3.4.2. Barrido en corriente

Habiendo obtenido la frecuencia de resonancia óptima, es vital obtener también la corriente de operación idónea del láser. Con este objetivo, haciendo uso del programa de LabVIEW de control explicado anteriormente, se varía directamente la corriente del láser, aunque la temperatura seguirá siendo 26 °C. Este valor será constante a lo largo de todo este trabajo.



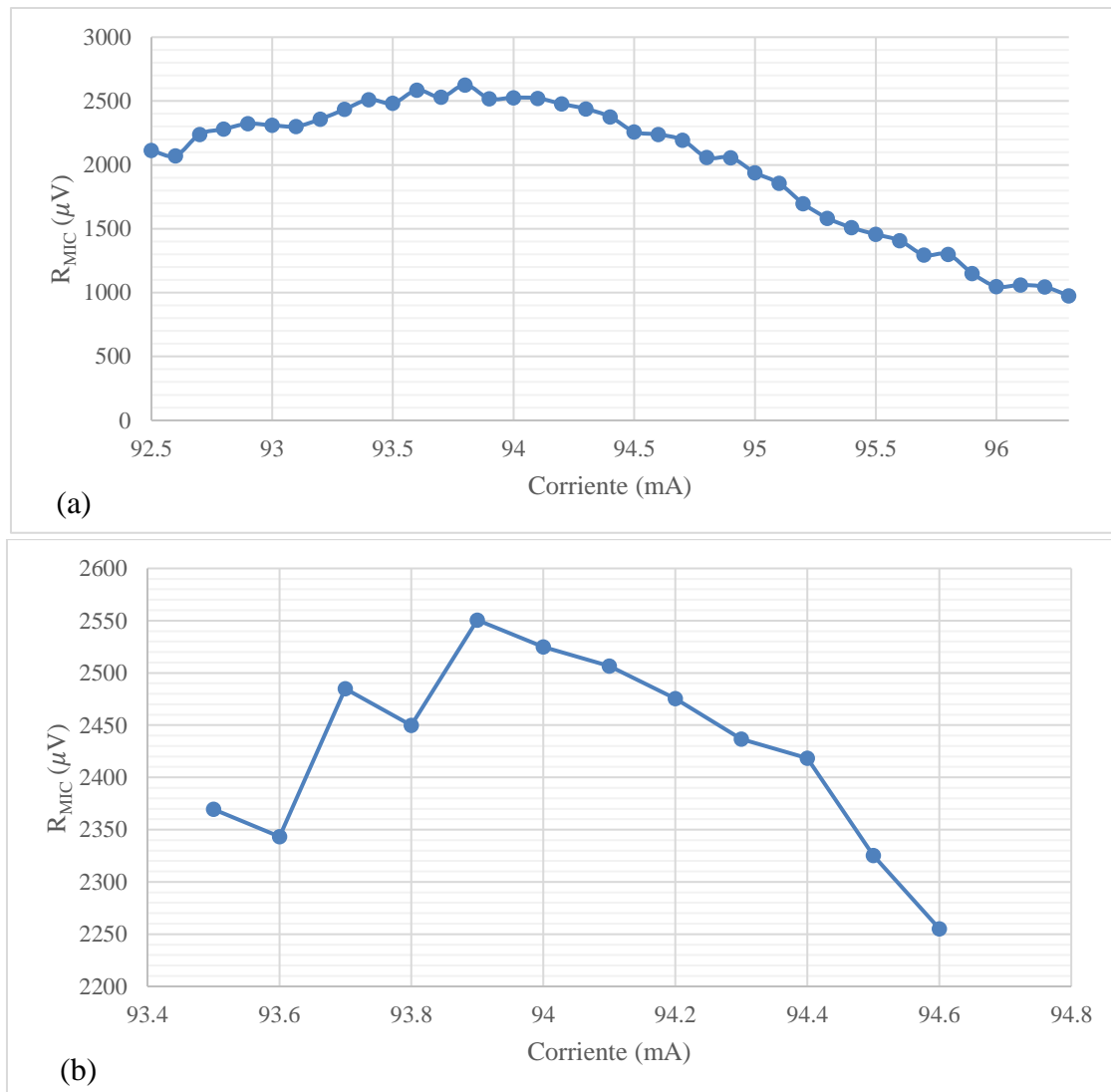


Figura 25. (a) Respuesta del sistema en función de la corriente. (b) Análisis detallado de la respuesta del sistema cerca del pico

Se observa cómo la amplitud alcanza su máximo en torno a los 94 mA, concretamente a 93,9 mA, con una señal que supera ligeramente los 2,5 mV. Esto muestra que el sistema opera de manera más eficiente a esta corriente específica, debido a que la potencia de salida del láser en este punto es óptima para la excitación del amoniaco. Es importante considerar que las variaciones en la corriente no solo afectan a la amplitud de la señal en un sistema fotoacústico, sino que también provocan cambios en la longitud de onda del láser. Aunque estos cambios sean mínimos, pueden tener un impacto significativo en la eficiencia con la que la luz láser excita la muestra de gas. En este contexto específico, trabajando a una temperatura de 26 °C, con una corriente de 93,9 mA ello se traduce en una longitud de onda de operación del láser de 1531,675 nm. Este dato se utilizará más adelante para estimar el espectro de absorción del amoniaco.

### 3.4.3. Detección de amoniaco con modulación en amplitud

Tras haber realizado todos estos experimentos, se conoce tanto la temperatura óptima (26 °C), la frecuencia de resonancia (6850 Hz) y la corriente óptima (93,9 mA), parámetros

que hacen funcionar al sistema de la mejor forma posible, además de conocer la necesidad de ambos amplificadores. Estos datos se mantendrán constantes a lo largo de los siguientes experimentos siempre y cuando no haya que realizar una variación de valores de uno de ellos.

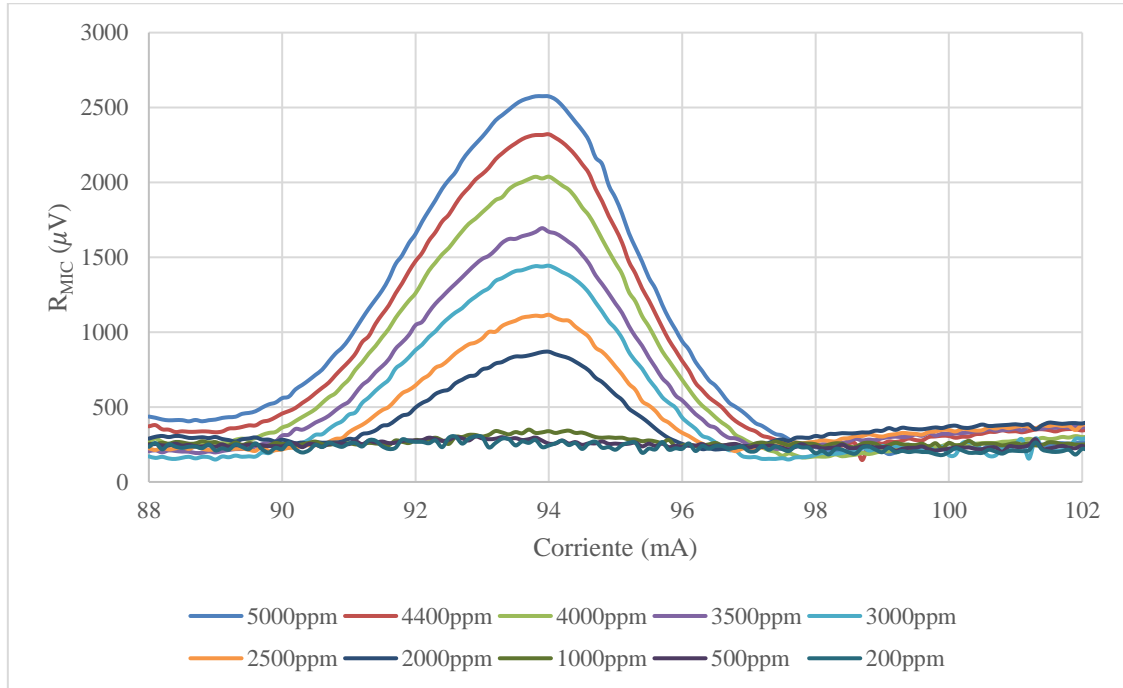


Figura 26. Respuesta del sistema para una modulación en amplitud para diferentes concentraciones

Con el fin de analizar la respuesta del sistema utilizando una modulación en amplitud, se procedió a realizar un barrido de la corriente del láser a diferentes concentraciones de gas. Con esto se pretende analizar las diferentes ondas en función de la cantidad de amoníaco en el interior de la celda optoacústica. En el eje x se representa la corriente (mA) aplicada al diodo láser, mientras que en el eje y se muestra la amplitud de la señal ( $\mu\text{V}$ ) detectada por el micrófono fotoacústico y procesada por el amplificador Lock-in. Cada curva corresponde a una concentración diferente de amoníaco, que varía desde 300 ppm hasta 5000 ppm.

Se observa como la amplitud máxima aumenta con la concentración de amoníaco. El pico más alto se observa a 5000 ppm, mientras que el pico más bajo corresponde a 200 ppm. Esto indica que, a mayor concentración de amoníaco, mayor es la respuesta en amplitud del sistema. Los picos ocurren aproximadamente en el mismo rango de corriente, alrededor de la corriente óptima, lo que sugiere que la respuesta del sistema es consistente en este rango de corriente para diferentes concentraciones. Sin embargo, como se aprecia en la figura 27, a concentraciones bajas se pierde cierta sensibilidad y la detección no es tan precisa. Esto se analizará en profundidad en el capítulo siguiente.



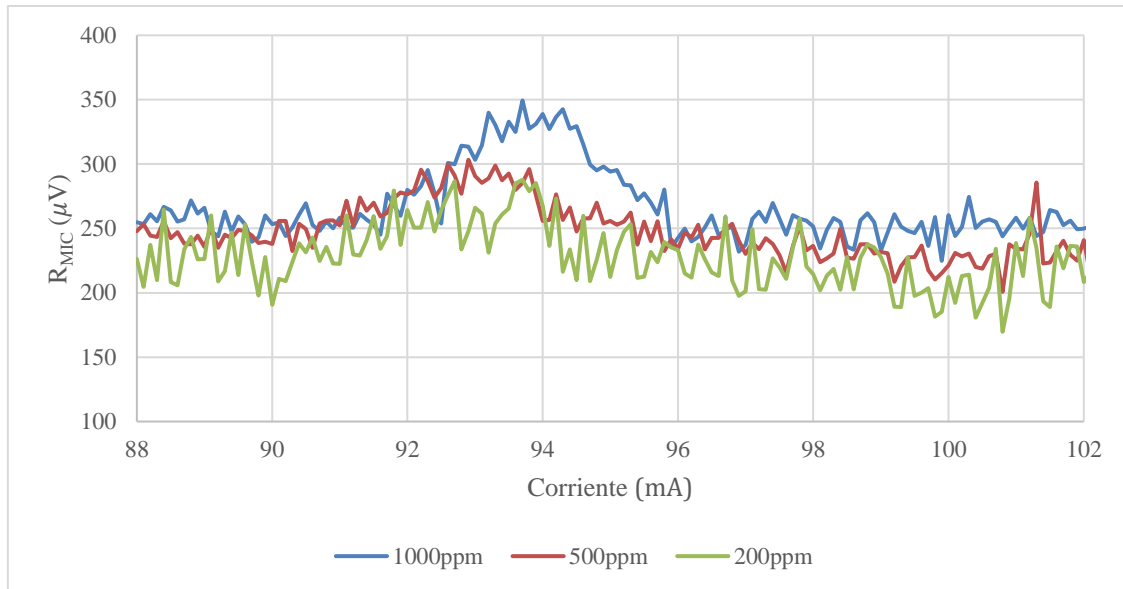


Figura 27. Análisis detallado de la respuesta del sistema para una modulación en amplitud

#### 3.4.4. Detección de amoniaco con modulación en longitud de onda

Antes de poder llevar a cabo esta técnica de modulación, se deben ajustar varios parámetros:

- Retirar el chopper del montaje, dejando al colimador enfocado directamente al espejo parabólico.
- Configurar el controlador CLD1015 con una limitación de corriente de 115 mA y el modo de modulación activado.
- Conectar el amplificador Lock-in al controlador del diodo láser mediante un conector BNC.

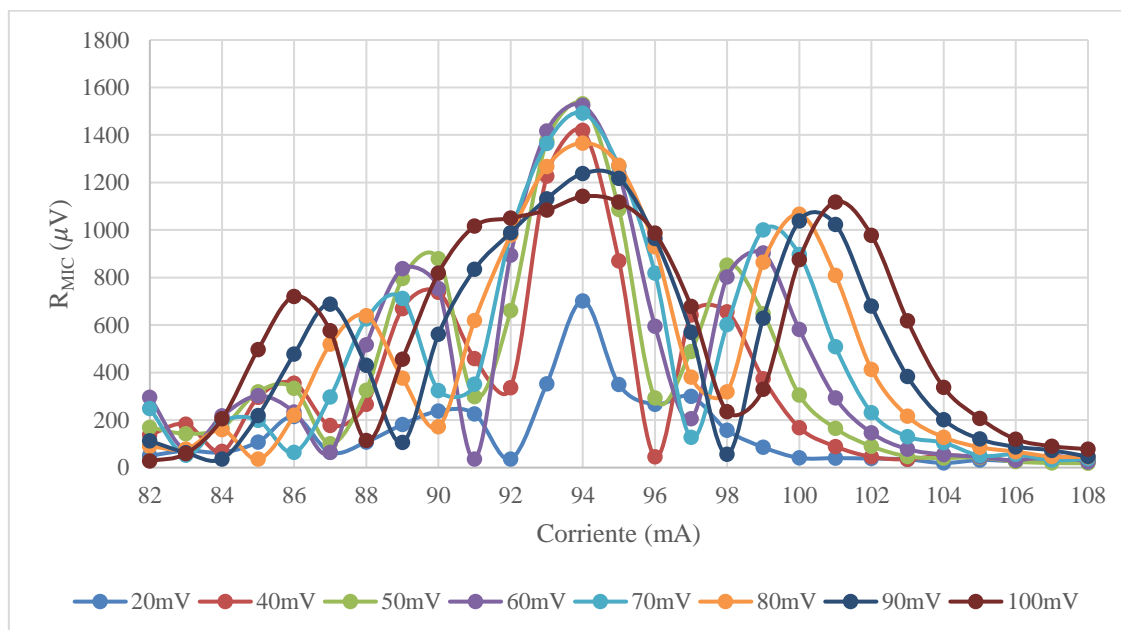
Antes de realizar el barrido de corriente para analizar la respuesta del sistema, fue necesario optimizar los parámetros del mismo, al igual que en la modulación en amplitud. De experimentos previos, se determinó que la frecuencia óptima es de 6850 Hz y que la corriente óptima es aproximadamente 94 mA. Sin embargo, no se conocían los valores de la señal de modulación que resultan en la mejor respuesta del sistema.

Para esta optimización, se debió tener en cuenta tanto el coeficiente de modulación para el modo de corriente constante como la corriente de modulación máxima. Esta corriente de modulación máxima es el máximo valor que se puede aplicar mediante la señal de modulación sin superar los límites operativos del láser, y tiene un valor de 15 mA.

$$U_{MOD} = \frac{ILD_{MOD}}{m} = \frac{15 \text{ mA}}{150 \text{ mA/V}} = 0,1V$$

Con este conocimiento, se procedió a comprobar, en el rango de 100 mV, qué amplitud de señal de modulación resulta en una mejor respuesta del sistema, captada por los micrófonos. Primero, se configuró el software LabOne para captar el segundo armónico de la señal y generar una señal a la mitad de la frecuencia óptima, es decir, 3425 Hz. En

segundo lugar, se conectó el programa de mezcla de gases de LabVIEW, y se introdujo una concentración de 4000 partes por millón en la celda multipaso.



*Figura 28. Respuesta del sistema para diferentes amplitudes de modulación*

Para poder captar todo el espectro de absorción del amoníaco, se realizó un barrido en corriente desde 82 hasta 108 mA. Este rango de corrientes permite observar cómo varía la respuesta del sistema fotoacústico en función de la corriente aplicada al láser. La gráfica resultante muestra la intensidad de la señal fotoacústica captada por los micrófonos para diferentes amplitudes de señal de modulación, permitiendo identificar las corrientes óptimas donde la absorción del amoníaco es más efectiva. Se observan tres picos principales, o máximos de respuesta, que varían levemente dependiendo de la amplitud, pero que mantienen unos rangos relativamente constantes. El primer pico se encuentra alrededor de los 89 mA, el segundo en 94 mA y el tercero alrededor de los 101 mA. Como se esperaba, la corriente óptima se encuentra en 94 mA al igual que ocurría en la modulación en amplitud. Además, se observa como en torno a los 89 mA y a los 98 mA se producen dos mínimos donde prácticamente no se detecta ninguna señal. Estos puntos son importantes pues servirán para poder calcular la relación señal a ruido de la respuesta.

Para poder encontrar la amplitud de modulación óptima, se decidió analizar los dos primeros picos de resonancia, con el objetivo de encontrar una amplitud de modulación donde ambos picos sean máximos, pero manteniendo una gráfica de respuesta que cumpla tanto con las corrientes de pico, como con las corrientes donde la respuesta es mínima.

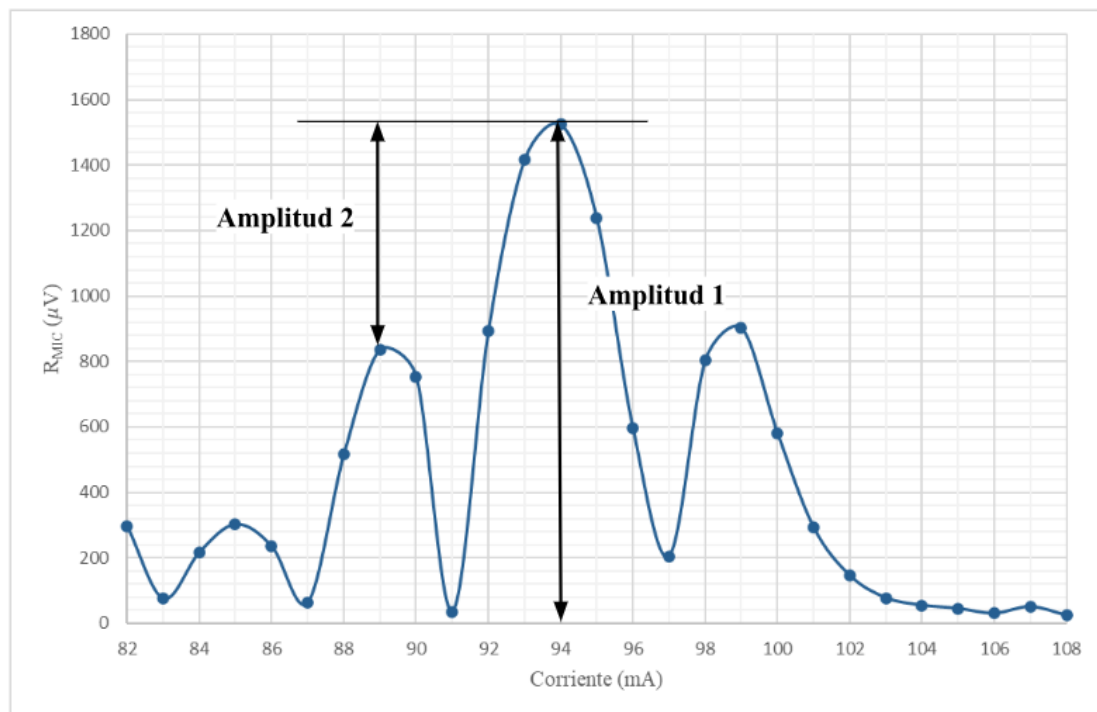


Figura 29. Representación de las amplitudes utilizadas para la optimización de la amplitud de modulación

En la figura 29 se muestra cómo la amplitud 1 representa el valor pico de la respuesta del sistema, mientras que la amplitud 2 representa la diferencia entre los valores del segundo pico de resonancia y el primero. Los valores específicos para cada amplitud de modulación son mostrados en la tabla 4.

TABLA 4. VALORES DE LOS PICOS DE RESONANCIA PARA DISTINTAS AMPLITUDES DE MODULACIÓN

Amplitud de modulación (mV)	Amplitud 1 ( $\mu V$ )	Amplitud 2 ( $\mu V$ )
20	701,712	463,834
40	1419,239	681,188
50	1531,236	652,274
60	1524,673	687,344
70	1492,473	1195,164
80	1366,013	725,981
90	1237,595	549,743
100	1141,288	420,499

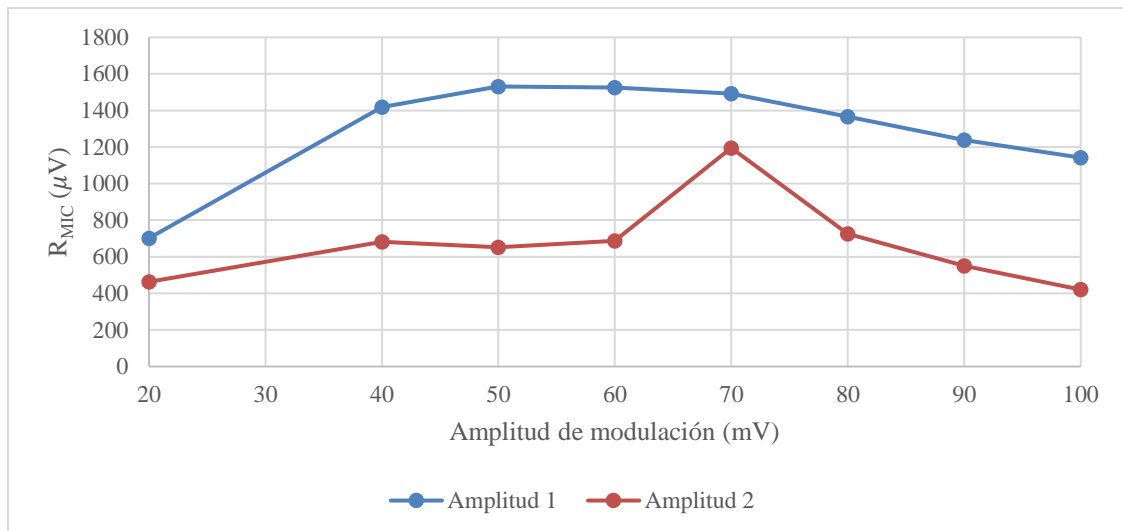


Figura 30. Respuesta del sistema en los picos de resonancia en función de la amplitud de modulación

La figura 30 revela que la amplitud de respuesta aumenta inicialmente con la amplitud de modulación, alcanzando un máximo alrededor de 50 mV. Después de este máximo, la amplitud de respuesta comienza a disminuir gradualmente, lo que sugiere que 50 mV es la amplitud de modulación donde el sistema muestra la mayor respuesta a 94 mA, lo que puede interpretarse como la amplitud óptima de modulación en longitud de onda. Sin embargo, también se aprecia como la diferencia entre los picos de resonancia aumenta inicialmente con la amplitud de modulación, alcanzando un máximo a 70 mV, lo que indica que la amplitud del primer pico es mucho mayor que la del segundo. Debido a esta discrepancia, se decidió analizar las respuestas de 50 mV, 60 mV y 70 mV. Al realizar esto se observó que, aunque es cierto que a 50 mV el pico de resonancia principal, el segundo, es mayor, a 91 mA no se obtiene un valor cercano a nulo, de igual manera que ocurre a 70 mV. Por esta razón, se escogió la amplitud de modulación de 60 mV donde el pico de resonancia principal no es máximo pero muy cercano, el pico de resonancia secundario sigue una relación con el principal aceptable y, sobre todo, porque la respuesta del sistema a lo largo de todo el rango de corrientes representa el segundo armónico de la forma más ajustada.

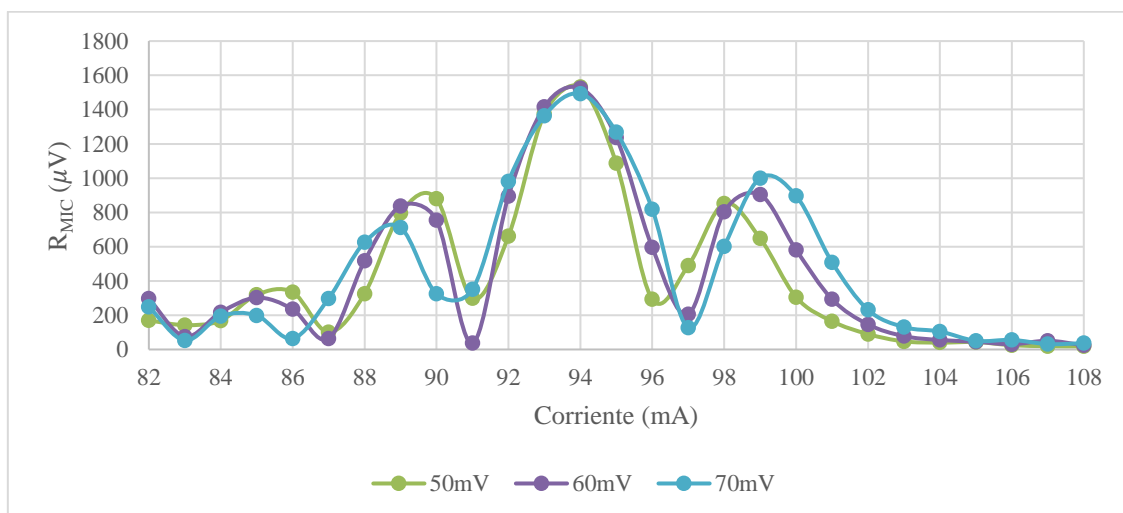


Figura 31. Análisis detallado de la respuesta del sistema para diferentes amplitudes de modulación

Una vez se escogió la amplitud de modulación óptima, se procedió a realizar las mediciones de igual manera que se hizo con la modulación en amplitud, con un barrido en corriente a diferentes concentraciones de la muestra del gas amoníaco. Una vez más, se conectó el programa de mezcla de gases, mediante el cual se mezcla hidrógeno y amoníaco para obtener la concentración deseada, y se varió el valor de la corriente de inyección central del diodo láser, con la modulación por longitud de onda activada.

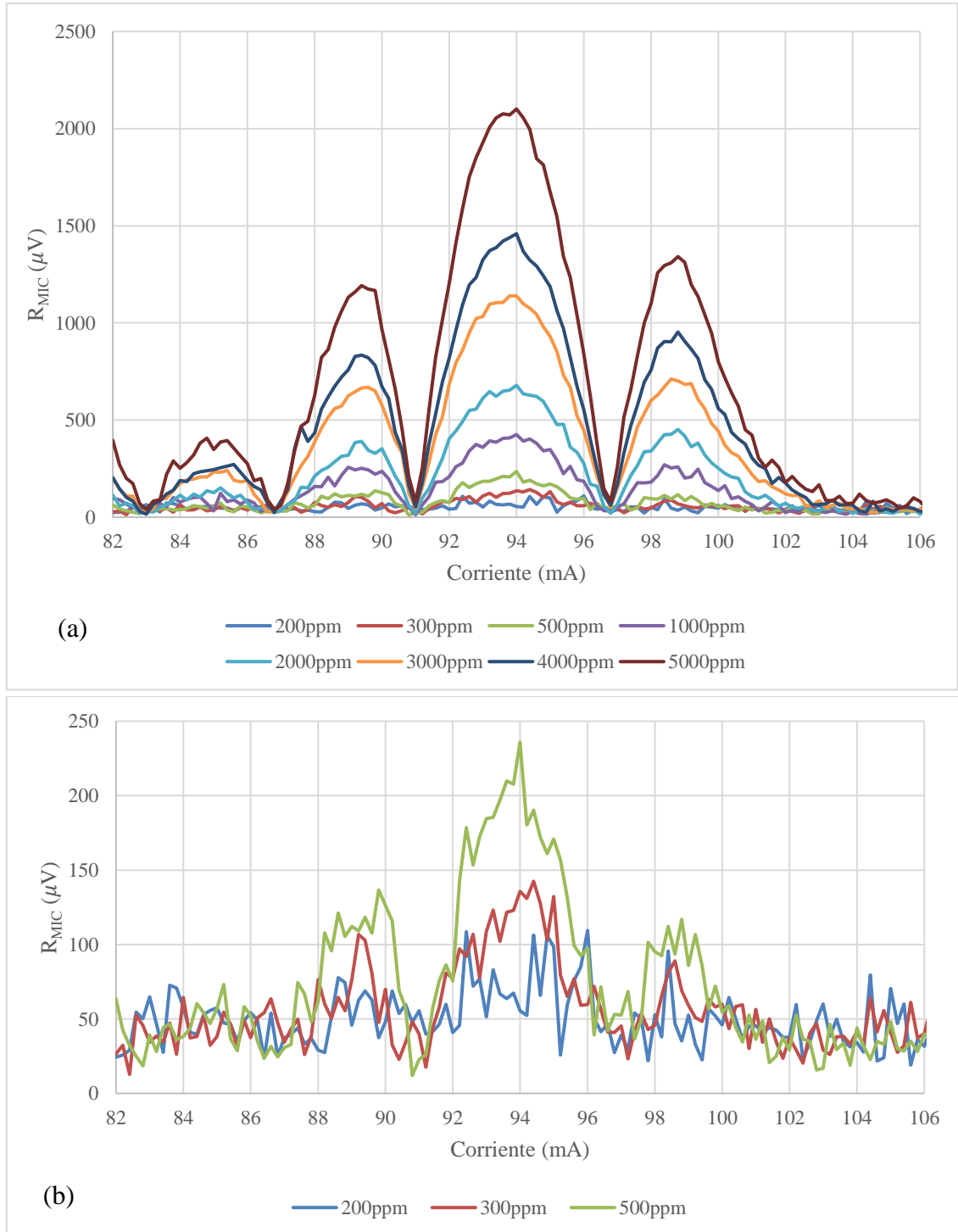


Figura 32. (a) Respuesta del sistema en modulación en longitud de onda con una amplitud de modulación de 60 mV para diferentes concentraciones. (b) Análisis detallado de la respuesta del sistema para una amplitud de modulación de 60 mV

La figura 32 muestra cómo, según lo esperado, existen tres picos de resonancia principales a 89 mA, 94 mA y a 99 mA. El segundo pico de resonancia se consigue al establecer la corriente óptima obtenida en las fases iniciales de la experimentación, confirmando una vez más que la mejor respuesta del sistema se obtiene a esta corriente de inyección. A medida que aumenta la concentración de amoníaco la amplitud de la señal también aumenta, lo que indica una mayor absorción y, por ende, una mayor generación de señal fotoacústica. Las curvas de concentración más altas (3000 ppm, 4000 ppm y 5000 ppm) muestran picos más altos y pronunciados, destacando la sensibilidad del sistema a cambios en la concentración de amoníaco. A su vez, a bajas concentraciones (200 ppm, 300 ppm y 500 ppm), las amplitudes de los picos son menores, lo que muestra que el sistema es capaz de detectar cambios en la concentración de amoníaco.

Además, en el análisis detallado se aprecia cómo, aunque es cierto que no se conservan las curvas marcadas como sí ocurre a concentraciones altas debido al aumento del ruido, se mantiene una relación de a más concentración mayor es la respuesta del sistema, con un valor de corriente óptimo.

## 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A lo largo de este capítulo se analizarán los datos obtenidos en el capítulo 3, en relación con la detección de amoníaco teniendo en cuenta diferentes técnicas de modulación utilizadas. Se empezará por un breve análisis del espectro de absorción del gas, para luego analizar las técnicas de modulación por separado. Se finalizará con una comparación entre ambas, destacando las ventajas y desventajas de cada una.

### 4.1. Datos de detección del amoníaco

En el capítulo 3 se caracterizó la corriente de inyección del láser a la que se obtenía una mejor respuesta del sistema, y se demostró que se cumplía tanto para modulación en amplitud como para modulación en longitud de onda. A su vez, cada corriente de inyección corresponde a la longitud de onda a la que emite el diodo láser, pudiendo hacer la conversión a partir de los coeficientes proporcionados por el fabricante.

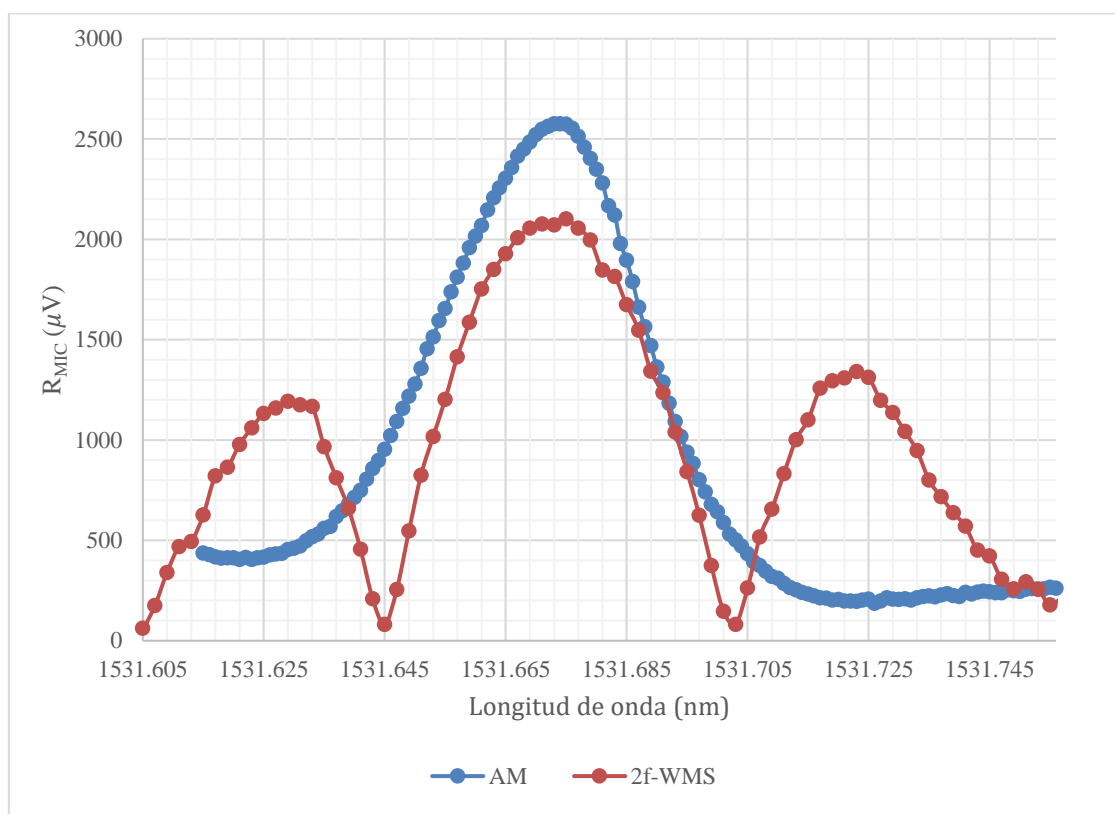


Figura 33. Espectro de absorción del amoníaco

Para la muestras de detección de amoníaco a máxima concentración de ambas técnicas de modulación se realizó la conversión de corriente de inyección a longitud de onda. En la figura 33 se confirma cómo, para ambas técnicas, el punto de máxima absorción se obtiene a 1531,675 nm, longitud de onda que corresponde con el teórico según la base de datos del HITRAN (High-resolution Transmission Molecular Absorption Database), obteniendo una respuesta máxima de 2574,3536  $\mu V$  para la AM y 2101,244  $\mu V$  para el segundo armónico de la WMS.

## 4.2. Resultados de la modulación en amplitud

Como se mostró en la figura 26, la amplitud de la señal captada por el micrófono depende de la concentración de amoníaco introducida en la cavidad resonante. Al analizar la gráfica se observó como a mayores concentraciones la detección seguía una relación lineal, mientras que a bajas concentraciones se perdía dicha relación.

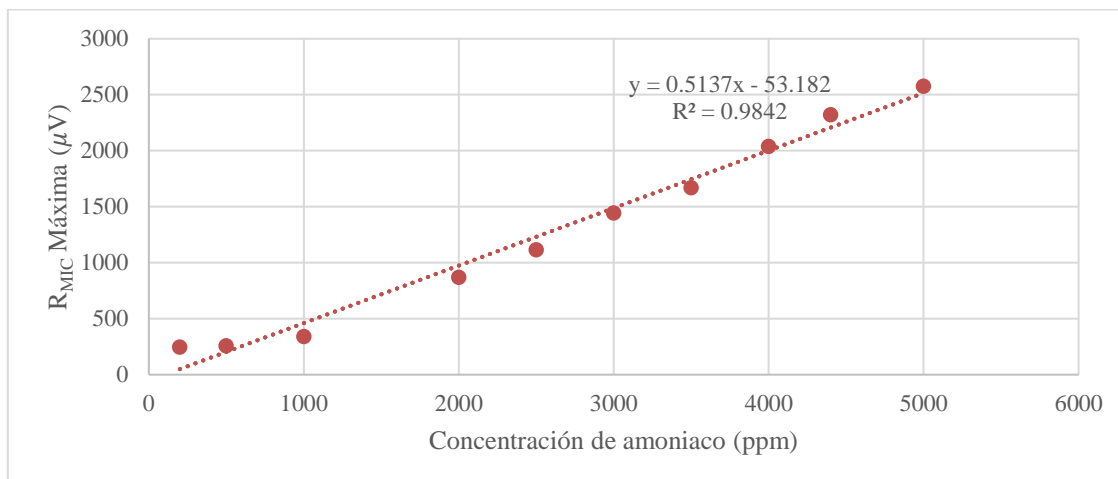


Figura 34. Valor máximo para diferentes concentraciones del gas en prueba desde los 200ppm hasta los 5000ppm en AM

La gráfica muestra la relación entre la concentración de amoníaco (en ppm) y la amplitud máxima de la señal captada por el micrófono ( $R_{MIC}$  en  $\mu V$ ). El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) es de 0.9842, lo que indica una excelente correlación lineal para esta técnica de modulación. Sin embargo, se aprecia como a concentraciones bajas de amoníaco la relación lineal se pierde y se obtienen valores menos fiables con más ruido.

Otro análisis que realizar se trata de la relación señal a ruido (SNR), la cual es una medida utilizada para cuantificar la cantidad de señal deseada en comparación con la cantidad de ruido de fondo presente. Para calcular la SNR, se utilizaron los valores máximos de la señal obtenidos para cada concentración a 94 mA. Los valores de ruido se determinaron a partir de la desviación típica de un punto de corriente donde la absorción es mínima, específicamente a 99 mA. Esta metodología asegura una evaluación precisa y objetiva de la calidad de la señal frente al ruido en el sistema de detección. Cabe destacar que se calcularon las SNR de las concentraciones por separado para la comparación entre técnicas de modulación.

TABLA 5. RELACIÓN SEÑAL A RUIDO (SNR) PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES EN AM

Concentración (ppm)	Amplitud a 94 mA ( $\mu V$ )	Ruido a 99 mA ( $\mu V$ )	SNR (V/V)	SNR (dB)
200	240,720	36,938	6,516	16,280
500	255,817	3,549	72,081	37,156
1000	338,901	7,499	45,192	33,101
2000	869,401	4,427	196,386	45,862



2500	1116,038	1,709	653,031	56,299
3000	1443,661	4,137	348,963	50,856
3500	1670,312	4,708	354,781	50,999
4000	2038,274	5,934	343,490	50,718
4400	2321,058	4,144	560,101	54,965
5000	2574,353	3,162	814,153	58,214

Aunque la SNR a concentraciones bajas, como a 500ppm, sea de 37,156 dB, la cual se considera una relación positiva, hay que tener en cuenta que en AM se introducen ruidos extras debido al uso del chopper.

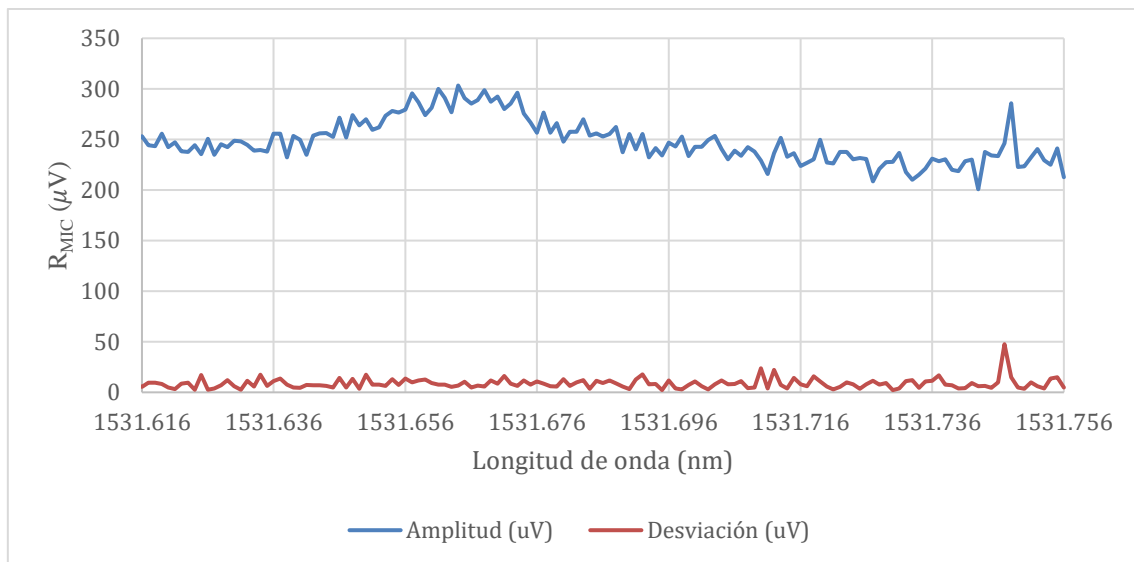


Figura 35. Respuesta del sistema para una modulación en amplitud para una concentración de 500ppm de amoníaco

En la figura 35, la serie azul representa la amplitud de la señal y la serie roja representa la desviación típica, esto es, el ruido, ambos en  $\mu V$ . La amplitud de la señal muestra variaciones a lo largo del rango de corriente, con un valor general que oscila entre 200 y 300  $\mu V$ . El ruido parece mantenerse también relativamente constante a lo largo de todo el barrido, con valores en torno a los 20  $\mu V$ . Esto se debe a que la rotación constante de las palas en esta técnica de modulación introduce un ruido mecánico detectable por el micrófono, enmascarando las señales más sutiles de absorción y evitando que se aprecie un espectro claro de la muestra de gas.

El último análisis que se va a realizar es el límite de detección, que es la menor cantidad de gas detectable que se puede distinguir del ruido. En otras palabras, la concentración mínima que puede ser detectada con fiabilidad. Se obtiene a partir del ruido cuando la concentración de amoníaco es mínima y la pendiente de la aproximación lineal, especificados en la tabla 5 y en la figura 24, respectivamente.

$$LD = \frac{\sigma}{m} = \frac{36,938 \mu V}{0,5137 \mu V/ppm} = 72 ppm$$

El valor límite ambiental de exposición de corta duración (VLA-EC), adoptado por el Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (INSST), se define como la concentración máxima permitida de una sustancia química en el aire de la zona de respiración de un trabajador, medida o calculada para un período de exposición de 15 minutos. Este límite está diseñado para evitar efectos adversos agudos o inmediatos en la salud relacionados con la irritación de vías respiratorias y los ojos, además de quemaduras químicas en la piel en el caso del amoníaco. En nuestro caso concreto del gas analizado, la concentración máxima es de 50 ppm [50].

Por lo tanto, el límite de detección de 72 ppm excede el umbral seguro de exposición de corta duración, lo que implica que la técnica de AM no es suficientemente sensible para detectar concentraciones de amoníaco antes de que éstas sean perjudiciales. Es importante tener en cuenta que los 50 ppm se refieren a un promedio en 15 minutos y que las mediciones pueden realizarse en periodos de tiempo mucho menores, dependiendo del tiempo de integración y los puntos de medición tomados.

### 4.3. Resultados de la modulación en longitud de onda

De igual forma que se realizó para los datos obtenidos en modulación en amplitud, a continuación se realizará un análisis tanto de la concentración de amoníaco y la amplitud de la señal captada por el micrófono como de la relación señal a ruido y el límite de detección. En este caso, en la figura 32 se observó que la relación entre concentración y la respuesta del sistema seguía una cierta proporcionalidad a lo largo de todo el rango evaluado.

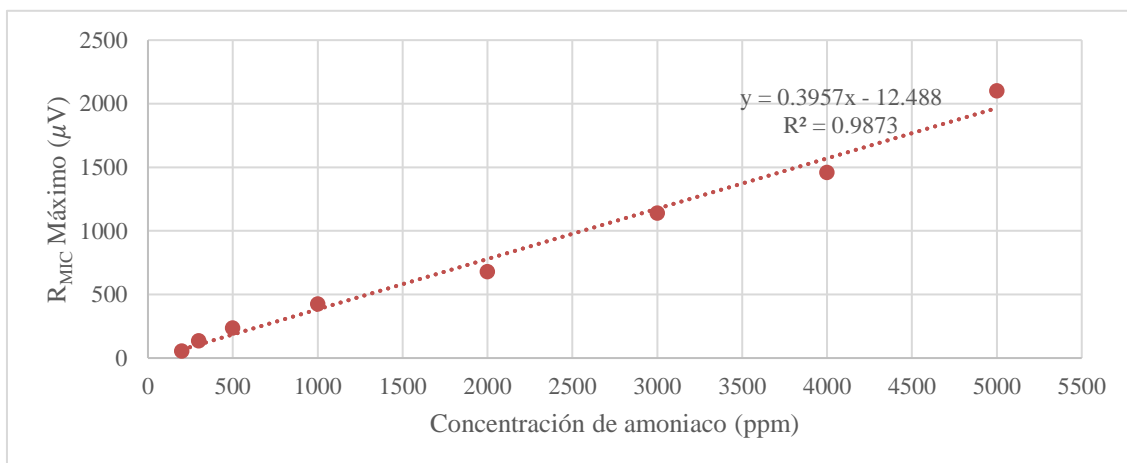


Figura 36. Valor máximo para diferentes concentraciones del gas en prueba desde los 200ppm hasta los 5000ppm en 2f-WMS

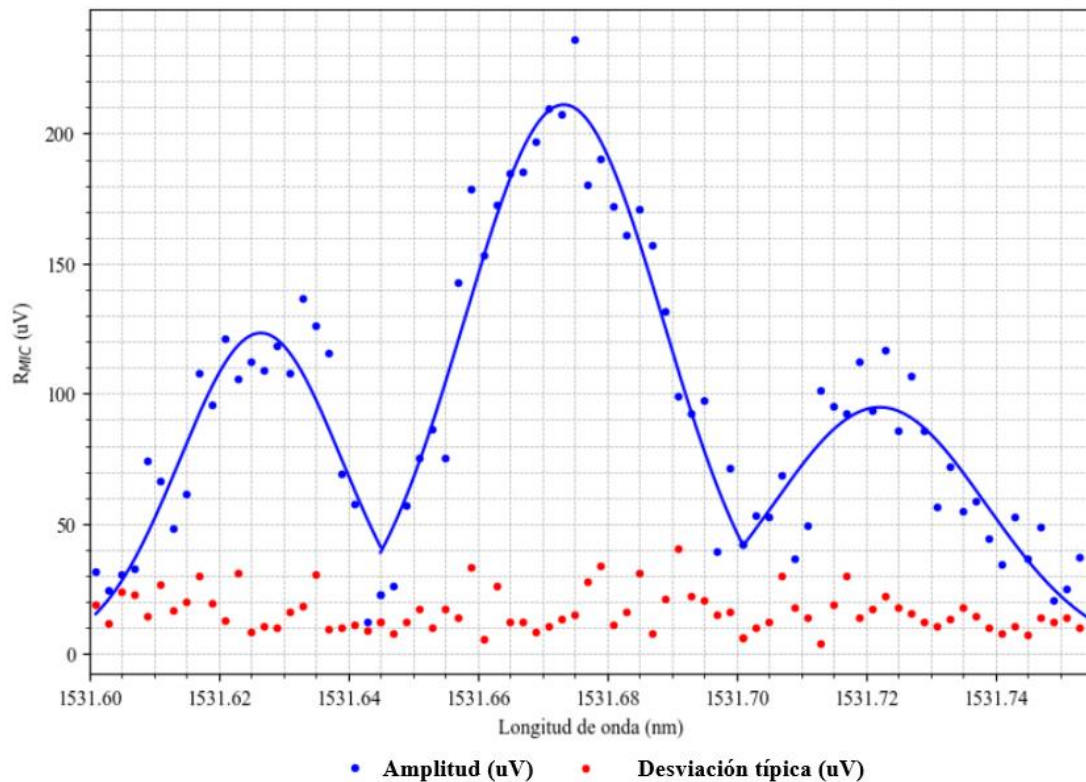
La gráfica muestra una tendencia general lineal en la relación entre la concentración de amoníaco y la amplitud de la señal. Esta linealidad es indicada por la línea de tendencia y su coeficiente de determinación, que es 0.9873, lo que indica que la técnica 2f-WMS es muy eficaz para cuantificar la concentración de amoníaco tanto a altas, como a bajas concentraciones.

Para el análisis de la SNR en modulación de onda se utilizó el valor máximo del segundo armónico y, a diferencia de la anterior técnica de modulación, los valores de ruido se determinaron a partir de otro punto de corriente, específicamente a 91 mA, donde el espectro indicaba una capacidad de absorción muy baja, tal y como se muestra en la tabla 6.

**TABLA 6. RELACIÓN SEÑAL A RUIDO (SNR) PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES EN 2F-WMS**

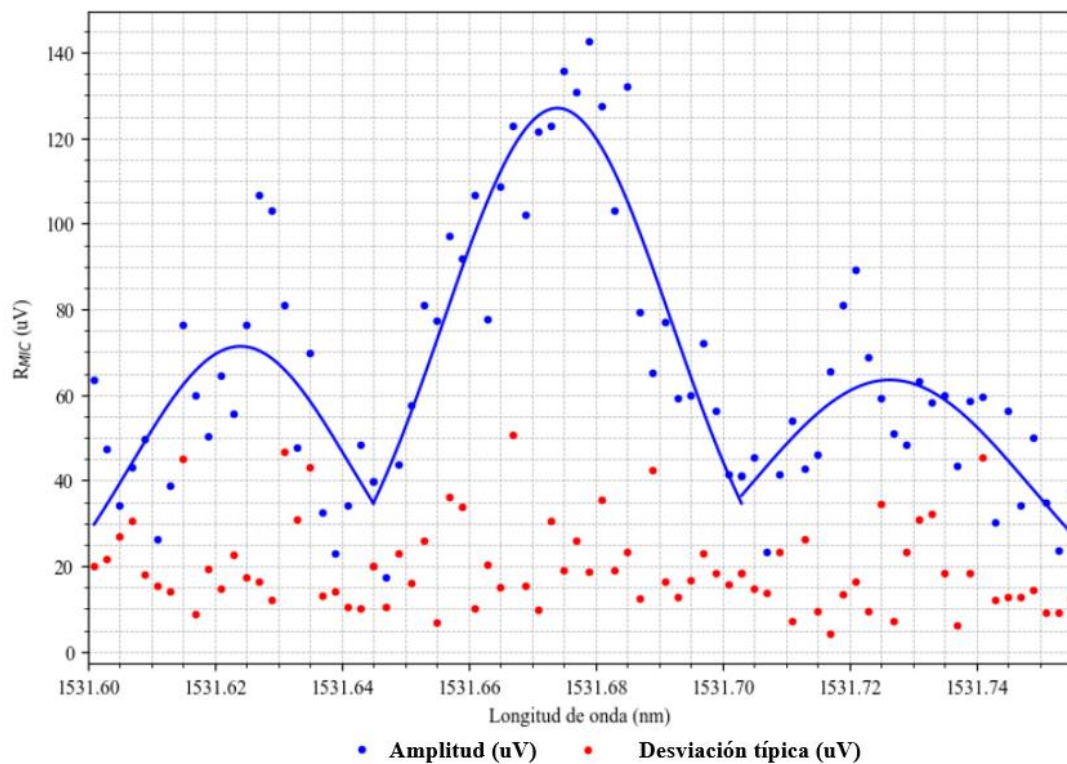
Concentración (ppm)	Amplitud a 94 mA ( $\mu\text{V}$ )	Ruido a 99 mA ( $\mu\text{V}$ )	SNR (V/V)	SNR (dB)
200	55,567	19,968	2,782	8,889
300	135,748	19,981	6,794	16,642
500	235,891	12,428	18,980	25,566
1000	425,358	7,522	56,548	35,048
2000	679,008	12,272	55,329	34,859
3000	1139,136	25,361	44,916	33,048
4000	1459,159	27,744	52,593	34,418
5000	2101,244	44,813	46,889	33,421

En este caso, la relación señal a ruido a 500ppm de amoniacio es aceptable, con un valor de 25,566 dB. Sin embargo, en modulación en longitud de onda con detección en el segundo armónico se eliminan ruidos de fondo, por lo que el espectro de absorción se aprecia sin problema.



*Figura 37. Segundo armónico de la respuesta del sistema para una modulación en longitud de onda para una concentración de 500ppm de amoniacio*

En la figura 37 se observa que la amplitud de la señal varía significativamente a lo largo del rango de longitud de onda, con valores que alcanzan picos superiores a 200  $\mu\text{V}$ . En particular, hay un pico pronunciado en torno a 1531,675 nm, lo que concuerda con el punto de máxima absorción justificado en la sección 4.1. Además, se aprecia claramente el espectro de absorción, evidenciado por las fluctuaciones más definidas en la amplitud de la señal, a pesar del bajo SNR. El ruido se mantiene relativamente constante y bajo, generalmente por debajo de 50  $\mu\text{V}$ . Aunque la SNR es pequeña, debido a la amplitud relativamente alta del ruido comparado con la señal, el espectro de absorción es claramente visible. Exactamente lo mismo ocurre incluso a 300ppm de concentración, donde se ve que la señal captada por el micrófono es menor pero el ruido se mantiene, por lo que la SNR es menor. Sin embargo, el espectro de absorción se observa sin problema, manteniéndose la máxima sensibilidad a 94 mA (1531,675 nm) de corriente de inyección del láser.



*Figura 38. Segundo armónico de la respuesta del sistema para una modulación en longitud de onda para una concentración de 300ppm de amoníaco*

La presencia de un espectro de absorción es clara a pesar de una SNR más baja, debido a la especificidad de la modulación en longitud de onda, especialmente del segundo armónico. Esta técnica permite que los cambios en la longitud de onda del láser resalten características espectrales específicas del amoníaco, debido a que sintoniza de forma precisa las variaciones de absorción del gas.

En cuanto al límite de detección de esta técnica de modulación, donde la pendiente es de 0,3957  $\mu\text{V/ppm}$  y el ruido es de 19,968  $\mu\text{V}$ , resulta en un valor de 50 ppm. En este caso, el límite de detección concuerda exactamente con el VLA-EC expuesto en la sección

anterior, por lo que la técnica 2f-WMS sí sería apta para la detección preventiva de amoniaco.

#### **4.4. Comparación entre ambas técnicas de modulación**

En esta sección se compararán los resultados obtenidos mediante las técnicas de modulación en amplitud y modulación en longitud de onda en su segundo armónico, destacando las ventajas y desventajas de cada una.

En primer lugar, se hablará de las ventajas de la AM. Una de las más destacadas es su alta relación señal a ruido, especialmente a concentraciones elevadas de amoniaco. En concreto, los resultados mostraron que para una concentración de 5000 ppm, se obtuvo un SNR de 58.214 dB. Esto indica que la señal es significativamente más fuerte que el ruido de fondo, permitiendo una detección más precisa y confiable en condiciones de alta concentración. Además, muestra una excelente correlación lineal, lo cual significa que el sistema responde de manera predecible y consistente cuando las concentraciones de amoniaco son altas, lo cual es ventajoso para aplicaciones donde se esperan niveles elevados de gas.

Sin embargo, la técnica de AM tiene desventajas notables relacionadas con el ruido mecánico introducido por la rotación constante del chopper. Este ruido es constante y puede enmascarar las señales de absorción más sutiles, dificultando la detección precisa en bajas concentraciones de amoniaco y, consecuentemente, limita la capacidad de detectar espectros de absorción claros en estas condiciones.

Por otro lado, la modulación en longitud de onda en su segundo armónico tiene sus propias ventajas. Permite una detección clara y precisa del espectro de absorción del amoniaco, incluso cuando la SNR es menor en comparación con la AM. La técnica 2f-WMS es eficaz para identificar picos de absorción específicos, lo que la hace adecuada para aplicaciones que requieren una identificación precisa del gas. A diferencia de la modulación en amplitud, la técnica 2f-WMS no depende de un chopper, eliminando así el ruido mecánico asociado con la rotación del chopper, además de simplificar el montaje del sistema, lo que resulta ventajoso para la estabilidad y precisión de las mediciones.

No obstante, esta técnica de modulación también presenta desventajas. Aunque proporciona una detección clara del espectro de absorción, su SNR es generalmente menor en comparación con la AM. Además, la técnica de 2f-WMS requiere una configuración más precisa y la optimización de varios parámetros, como la amplitud de modulación, para alcanzar una respuesta óptima. Este proceso puede ser más complejo y demandante en comparación con la AM, requiriendo un mayor nivel de control y ajuste del sistema.

Por último, con un límite de detección de 72 ppm, la AM no es capaz de detectar concentraciones de amoniaco que ya superan el VLA-EC (50 ppm) de amoniaco, lo cual implica un riesgo potencial para la salud al no poder identificar niveles peligrosos de exposición. En cambio, la técnica 2f-WMS, con su límite de detección de 50 ppm, puede

detectar concentraciones mucho más bajas, proporcionando una alerta temprana y más efectiva para prevenir la exposición a niveles nocivos de amoníaco, asegurando así un entorno más seguro y cumpliendo con las regulaciones establecidas. Es importante notar que las mediciones de concentración pueden realizarse en periodos de tiempo menores a 15 minutos y, por tanto, la sensibilidad de la técnica en esos intervalos es crucial para la seguridad.

En conclusión, la elección entre la modulación en amplitud y la modulación en longitud de onda en su segundo armónico depende de las necesidades específicas de la aplicación. Si se prioriza una alta relación señal a ruido y se trabaja con altas concentraciones de amoníaco, la AM puede ser más adecuada, con un límite de detección de 72 ppm que permite identificar concentraciones elevadas con precisión. Sin embargo, si se requiere una detección clara del espectro de absorción o se trabaja a bajas concentraciones, la 2f-WMS es preferible, gracias a su límite de detección más bajo, de 50 ppm, aunque implica una configuración más compleja y una menor SNR en comparación con la AM.

## **5. ENTORNO SOCIOECONÓMICO**

En este capítulo se analizará tanto la normativa que deberá tenerse en cuenta a la hora de implementar una sistema optoacústico para la detección de gases contaminantes, el impacto socioeconómico del mismo, y finalmente su presupuesto.

### **5.1. Marco regulador**

#### **5.1.1. Legislación nacional vigente**

El marco regulador a nivel legislativo para la implementación de un sistema optoacústico para la detección de gases contaminantes en España está definido principalmente por las directivas de la Unión Europea. Estas directivas se convierten en efectivas al ser traspuestas en la legislación nacional española, de conformidad con el artículo 288 del Tratado de Funcionamiento de la Unión Europea (TFUE). Este artículo establece que las directivas son vinculantes en cuanto al resultado que debe alcanzarse, pero dejan a las autoridades nacionales la elección de la forma y los medios para lograr dicho resultado.

##### **5.1.1.1. Directiva 2010/75/UE**

Conocida como la Directiva sobre las Emisiones Industriales (DEI), establece un marco general para la prevención y el control integrados de la contaminación derivada de actividades industriales. Este marco tiene como objetivo evitar, reducir y, en la medida de lo posible, eliminar la contaminación ambiental mediante la aplicación de medidas de control en la fuente misma de emisión. La directiva promueve la utilización de las mejores técnicas disponibles para lograr un alto nivel de protección del medio ambiente en su conjunto.

##### **5.1.1.2. Directiva 2016/2284/UE**

Regula la reducción de las emisiones nacionales de determinados contaminantes atmosféricos, incluyendo SO<sub>2</sub>, óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), compuestos orgánicos volátiles no metánicos (COVNM), amoníaco (NH<sub>3</sub>) y partículas finas. Esta directiva establece compromisos de reducción de emisiones para los Estados miembros con el fin de alcanzar niveles de calidad del aire que no tengan efectos negativos significativos en la salud humana ni en el medio ambiente.

##### **5.1.1.3. Protocolo de Gotemburgo**

El Protocolo de Gotemburgo, firmado en 1999 y en vigor desde 2005, regula la reducción de la acidificación, la eutrofización y el ozono troposférico. Establece límites máximos de emisiones para contaminantes como el SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, COVNM y NH<sub>3</sub>. Estos contaminantes, liberados por actividades humanas, pueden tener efectos nocivos sobre la salud, los ecosistemas naturales, los materiales y los cultivos debido a la contaminación atmosférica transfronteriza a larga distancia.

### **5.1.2. Normativa técnica**

En lo que respecta a la normativa técnica, la implementación deberá basarse en especificaciones técnicas internacionales ISO, desarrolladas por la Organización Internacional de Normalización y en estándares internacional desarrollados por la Comisión Electrotécnica Internacional (IEC). Estas normas servirán como guía y apoyo durante las fases de concepción y desarrollo de la aplicación, asegurando que se cumplan los estándares de calidad y seguridad exigidos. Además, estas especificaciones son cruciales para garantizar el cumplimiento de las directivas europeas mencionadas en el apartado anterior.

Asimismo, muchas de estas normas ISO han sido adaptadas al contexto español como normativas UNE por la Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR). Estas adaptaciones aseguran que las especificaciones técnicas internacionales se apliquen de manera adecuada a las particularidades legales y técnicas del territorio español. Adicionalmente, la conformidad con estas normativas UNE facilita la integración y compatibilidad con otras aplicaciones y sistemas nacionales e internacionales, promoviendo la interoperabilidad y la cooperación entre diferentes entidades y plataformas.

#### **8.1.1.1. ISO 21254-1**

Establece los métodos de prueba para determinar el umbral de daño inducido por láser en componentes ópticos, definiendo términos y principios generales para asegurar coherencia y precisión en las evaluaciones. Describe procedimientos específicos para pruebas de daño, incluyendo configuración del equipo, condiciones de exposición y mediciones. La norma es aplicable a todos los componentes ópticos utilizados en sistemas láser y facilita la comparabilidad de datos entre laboratorios y fabricantes, asegurando la calidad y fiabilidad en aplicaciones láser.

#### **8.1.1.2. ISO 11551:2003**

Constituye los métodos de prueba para medir la absorbancia de componentes ópticos utilizados en sistemas láser. Esta norma es crucial para asegurar que los componentes ópticos, como espejos y lentes, no absorban excesivamente la radiación láser, lo que podría afectar la eficiencia y precisión del sistema. La medición precisa de la absorbancia ayuda a identificar materiales adecuados y a diseñar sistemas ópticos que minimicen las pérdidas de energía, mejorando así el rendimiento general de los equipos láser.

#### **8.1.1.3. IEC 60825-1**

Por último, esta norma establece los requisitos de seguridad para todos los tipos de productos láser. Define las clasificaciones de los láseres en función del riesgo que presentan, proporcionando directrices para la evaluación de la exposición ocular y cutánea. Además, especifica las medidas de etiquetado y señalización, así como los requisitos de diseño y fabricación para minimizar el riesgo de daño durante el uso. La



norma también detalla las precauciones necesarias para la protección de los usuarios y del entorno, asegurando que los productos láser se utilicen de manera segura y eficaz.

### 5.2. Impacto socioeconómico

El desarrollo de sensores para la detección de gases contaminantes comenzó a ganar impulso en las décadas de 1960 y 1970, impulsado por la necesidad de detectar fugas de gas, controlar las emisiones contaminantes y optimizar procesos industriales. Inicialmente, los sistemas se basaban en tecnologías básicas de detección química y física, pero han ido evolucionando y avanzaron hacia materiales más sofisticados y técnicas de detección más precisas [51][52]. Han aparecido una gran cantidad de publicaciones sobre sensores de gas en los últimos setenta años (ver Tabla 7), donde el crecimiento parece ser exponencial. Estas cifras subrayan la importancia tanto de los sensores de detección de amoníaco como los sensores ópticos dentro del campo de sensores de gas en las últimas décadas.

TABLA 7. NÚMERO DE PUBLICACIONES EN BASE A DIFERENTES CRITERIOS DE BÚSQUEDA EN GOOGLE SCHOLAR

	NH <sub>3</sub> Gas Sensor	Optical Gas Sensor	Gas Sensor
1950 - 1960	0	0	11
1961 - 1970	0	0	80
1971 - 1980	3	0	411
1981 - 1990	6	13	2.080
1991 - 2000	24	118	8.490
2001 - 2010	119	382	19.500
2011 - 2020	937	1.250	121.000
2021 - 2024	806	969	29.100

Los sensores de gas juegan un papel vital en la detección de contaminantes, por lo que la capacidad de monitorear estos gases en tiempo real tiene un impacto en la salud pública, un impacto económico y laboral y un conlleva multitud de aplicaciones industriales. En primer lugar, ayudan a prevenir enfermedades respiratorias y cardiovasculares, mejorando la calidad de vida y reduciendo los costos de atención médica. Además, la legislación de la Unión Europea establece límites estrictos para estos contaminantes, lo que impulsa el uso de estos sensores para garantizar el cumplimiento de los estándares de calidad del aire [53].

En segundo lugar, la implementación de estos sistemas de detección ha generado un mercado creciente para tecnologías limpias y ha fomentado la creación de empleos verdes. El Pacto Verde Europeo [54] y la Ley Europea del Clima [55] establecen metas para la reducción de emisiones y el impulso de energía renovables, lo que crea oportunidades económicas significativas.

En tercer lugar, son esenciales en una significativa cantidad de sectores industriales con el objeto de mejorar la seguridad, eficiencia y cumplimiento de normativas ambientales: industria química para la detección de fugas de gases tóxicos y combustibles, industria

automotriz para el monitoreo de emisiones de escape en vehículos, industria alimentaria donde se controlan tanto los procesos de fermentación como las atmósferas de los almacenes con sensores de dióxido de carbono y de amoníaco, y la industria de tratamiento de aguas y residuos para la detección de gases tóxicos y olorosos [56].

En conclusión, los sensores de detección de gases han demostrado ser una herramienta para proteger la salud pública, impulsar la economía verde y cumplir con los objetivos climáticos de la Unión Europea. El futuro de estos está marcado por la evolución continua ya que no solo mejorarán la detección de contaminantes, sino que también facilitarán la gestión de calidad del aire en ciudades inteligentes y zonas industriales. A medida que la tecnología avance, su impacto socioeconómico seguirá creciendo, proporcionando beneficios tangibles tanto para la sociedad actual y como la futura.

### 5.3. Presupuesto

A continuación, se muestra el presupuesto de integración estimado que debería tener en cuenta un usuario final que desee implementar el sistema optoacústico para la detección de gases contaminantes. El presupuesto se divide en dos capítulos: los dispositivos utilizados en la experimentación y los recursos humanos relacionados con este trabajo. Cabe destacar que la mayoría de los elementos ya se encontraban en el puesto de trabajo, por lo que solo se ha tenido en cuenta lo adquirido durante el periodo de realización de este trabajo.

<b>1. Dispositivos del sistema</b>				
<b>Concepto</b>	<b>Unidad</b>	<b>Precio/u</b>	<b>Cantidad</b>	<b>Precio Total</b>
Colimador de fibra F240FC-C	Unidad	164,53 €/u	1	164,53 €
Celda resonante IRcell-4m	Unidad	4.000 €/u	1	4.000 €
Micrófono fotoacústico FG-23329-P07	Unidad	37,19 €/u	1	37,19 €
Soporte KM100T	Unidad	70,72 €/u	1	70,72 €
Soporte KM200T	Unidad	99,08 €/u	1	99,08 €
Poste óptico TR2	Unidad	5,36 €/u	1	5,36 €
Poste óptico TR3	Unidad	5,59 €/u	1	5,59 €
Horquilla de sujeción CF038	Unidad	40,41 €/u	1	40,41 €
Horquilla de sujeción CF175	Unidad	10,69 €/u	1	10,69 €
Total				4.433,57 €

<b>2. Recursos humanos</b>				
<b>Concepto</b>	<b>Unidad</b>	<b>Precio/u</b>	<b>Cantidad</b>	<b>Precio Total</b>
Montaje y experimentación del sistema	Horas	12,82 €/h	200	2.564 €
Escritura de la memoria	Horas	12,82 €/h	100	1.282 €
Total				3.846 €
<b>Precio Total Proyecto</b>				<b>8.279,57 €</b>

## 6. CONCLUSIONES

Para concluir este trabajo, se puede confirmar que se ha cumplido el objetivo principal propuesto al inicio: el diseño, caracterización y puesta en marcha de un sistema de detección de gases nocivos basado en la espectroscopía de absorción fotoacústica usando una celda circular multipaso. Este logro se ha alcanzado mediante el cumplimiento de todos los objetivos parciales, necesarios para alcanzar el objetivo final.

En primer lugar, se realizó un estudio exhaustivo de los conceptos previos y los antecedentes relacionados con el sistema. Esta base teórica fue fundamental para entender las necesidades y los desafíos asociados con la detección de amoníaco en el aire, así como para seleccionar las tecnologías más adecuadas para el desarrollo del sistema.

El siguiente paso fue el diseño de la arquitectura del sistema optoacústico, donde se eligieron cuidadosamente los componentes clave. También se alineó la celda circular multipaso para obtener el máximo número de reflexiones en el interior y así maximizar la longitud de camino óptico, algo que fue crucial para garantizar la eficiencia y la precisión del sistema de detección. Por último, se implementó y montó el sistema completo, integrando todos los componentes de manera coherente.

Para el control y la adquisición de datos, se diseñó un software basado en LabVIEW. Este software permitió la gestión precisa de los parámetros del láser, la modulación de la señal y la adquisición de las señales acústicas. El desarrollo del software incluyó la implementación de interfaces de usuario intuitivas y la integración de algoritmos de procesamiento de señales para analizar los datos obtenidos en tiempo real.

En cuarto lugar, se diseñaron y ejecutaron experimentos para comprobar el funcionamiento del sistema y optimizar sus parámetros. Se realizaron barridos en frecuencia y en corriente para identificar las condiciones óptimas de operación del láser. Estos experimentos permitieron ajustar finamente los componentes del sistema para maximizar la sensibilidad y la precisión en la detección de amoníaco. También se realizaron las mediciones necesarias para las dos técnicas de modulación, AM y 2f-WMS, para distintas concentraciones de amoníaco.

Los resultados obtenidos de estos experimentos fueron analizados y discutidos en detalle. En la comparación entre las dos técnicas de modulación, en amplitud y en longitud de onda en su segundo armónico, se determinó que a altas concentraciones de amoníaco, la AM obtiene una mejor relación señal a ruido que la 2f-WMS. Sin embargo, a bajas concentraciones ocurre lo contrario: la 2f-WMS mostró una mayor sensibilidad y un límite de detección significativamente menor. Específicamente, se determinó que el límite de detección para la AM es de 72 ppm, mientras que para la 2f-WMS es de 50 ppm. Estos resultados indican que la 2f-WMS es más adecuada para la detección de bajas concentraciones de amoníaco, proporcionando una mayor seguridad en entornos donde se deben identificar concentraciones mínimas de gases.

Se concluyó que la modulación en longitud de onda permite el análisis de concentraciones más pequeñas de amoníaco, incluso con una SNR menor que en AM. Esta técnica es especialmente valiosa en aplicaciones donde la detección temprana y precisa de gases contaminantes es crítica para la seguridad y la salud.

En cuanto a trabajos futuros que se podrían implementar con el objetivo de mejorar el rendimiento general del sistema, se proponen los siguientes:

- Implementación de un Láser de Cascada Cuántica (QCL).

Los QCL tienen la capacidad de operar en el MIR, lo cual es especialmente ventajoso para la detección de gases que tienen líneas de absorción en este espectro, como lo es el amoníaco. En el MIR, los gases tienen un mayor coeficiente de absorción, lo que permite una detección más precisa y sensible. La integración de este dispositivo en el sistema podría mejorar la detección a concentraciones más bajas de gases peligrosos y ampliar el rango de gases detectables, lo cual es crucial para aplicaciones industriales y ambientales más exigentes.

- Desarrollo de un modelo matemático para la simulación del comportamiento en el interior de la celda.

Este modelo permitiría prever y analizar cómo se comportan las ondas acústicas generadas por la interacción de la luz con el gas en diferentes condiciones. La simulación del comportamiento acústico y térmico dentro de la celda podría proporcionar datos valiosos para optimizar el diseño y la configuración del sistema, permitiendo ajustes precisos sin necesidad de realizar numerosos experimentos prácticos. Además, un modelo matemático robusto permitiría comparar los resultados experimentales con los teóricos, facilitando la identificación de posibles discrepancias y áreas de mejora en el sistema.

- Desarrollo de una aplicación para la medición de componentes sobrantes en llama.

La espectroscopía de absorción atómica de llama (FAAS) es una técnica bien establecida para detectar y cuantificar metales pesados y otros componentes en muestras complejas, como fue señalado en el capítulo 2. Integrar esta técnica con el sistema fotoacústico podría permitir la medición de gases y partículas en llamas, lo cual es relevante para aplicaciones en la industria de combustibles y procesos químicos. La implementación de esta técnica requeriría el desarrollo de métodos específicos para acoplar la llama con la celda resonante y la optimización de los parámetros de medición para asegurar una detección precisa y confiable de los componentes de interés.

- Mejora de los sensores de captación de señales

Actualmente, los micrófonos utilizados son efectivos, pero la implementación de sensores más avanzados, como detectores piezoeléctricos de alta sensibilidad o transductores ultrasónicos, podría aumentar la precisión y la resolución de las mediciones. Los sensores

piezoeléctricos, por ejemplo, tienen la capacidad de convertir cambios de presión en señales eléctricas con una alta eficiencia y precisión, lo que podría mejorar significativamente la captación de señales acústicas débiles. Además, los avances en la tecnología de sensores ultrasónicos podrían permitir una detección más rápida y precisa de las ondas acústicas generadas, mejorando la respuesta general del sistema.

Por último, se considera relevante mencionar que se está redactando un artículo científico sobre los resultados obtenidos en este trabajo.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. C. Gutiérrez Bouzán and M. Drognet, "La cromatografía de gases y la espectrometría de masas: identificación de compuestos causantes de mal olor," jul. 2002.
- [2] A. M. Cubillas de Cos, O. M. Conde Portilla, C. Jáuregui Misas, A. Cobo García, and J. M. López Higuera, "Detección de gas metano mediante espectroscopia de absorción óptica y algorítmica multilínea ILS," 2005.
- [3] M. Lackner, "Tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) in the process industries- a review.," *Rev. Chem. Eng.*, vol. 23, 2007.
- [4] W. Gallegos, M. Vega y P. Noriega, "Espectroscopía de absorción atómica con llama y su aplicación para la determinación de plomo y control de productos cosméticos," *La Granja, Revista de Ciencias de la Vida*, vol. 15, no. 1, pp. 18-25, 2012.
- [5] G. Cruz-Jiménez, E. Yáñez-Barrientos, G. Gutiérrez-Vázquez, J. Bernal-Alvarado, E. Durán-Castro, S. Figueroa-Gerstetmaier, J. L. Gardea-Torresdey y M. G. de la Rosa-Alvarez, "Investigación de la biotransformación de Se en tejidos de *Phaseolus vulgaris* L. mediante espectroscopía de absorción de rayos X," *Universidad de Guanajuato*, vol. 21, no. esp. 4, pp. 48-53, sept. 2011.
- [6] R. C. García Gómez, "Espectroscopia Fotoacústica: Una teoría antigua con nuevas aplicaciones," *Conciencia Tecnológica*, núm. 24, pp. 1-8, 2004.
- [7] V. Domínguez-Rocha, A. Pérez-Pacheco, A. J. Reyes, J. Flores-Mijangos, M. G. González, and E. L. Moreno, "Diseño de una cavidad fotoacústica para aplicaciones médicas," pp. 29–31.
- [8] Ó. E. Bonilla Manrique, "Desarrollo de aplicaciones basadas en técnicas espectroscópicas y fuentes multimodo para la detección y caracterización de sustancias peligrosas en aplicaciones industriales," 2020.
- [9] "Evaluación de Láseres DFB de 2,1  $\mu\text{m}$  para Aplicaciones Espaciales," WPO-Altertechnology, [En línea]. Disponible en: <https://wpo-altertechnology.com/es/evaluacion-de-laseres-dfb-de-21-%CE%BCm-para-aplicaciones-espaciales/>. [Accedido: 29-abr-2024].
- [10] "Near-Infrared Lasing in Four-Zigzag Edged Nanographenes by 1D versus 2D Electronic  $\pi$ -Conjugation", [En línea]. Disponible en: [https://www.researchgate.net/figure/NG-based-DFB-lasers-a-Design-of-a-DFB-laser-device-based-on-a-relief-grating-resonator\\_fig5\\_353309104](https://www.researchgate.net/figure/NG-based-DFB-lasers-a-Design-of-a-DFB-laser-device-based-on-a-relief-grating-resonator_fig5_353309104) [Accedido: 29-abr-2024]
- [11] R. Paschotta, "Distributed Feedback Lasers," *RP Photonics Encyclopedia*, 2024. [En línea]. Disponible en: <https://doi.org/10.61835/gdn>. [Accedido: 29-abr-2024].

- [12] "Láser de Cascada Cuántica," Electricity-Magnetism.org, 2024-05-03, [En línea]. Disponible en: <https://www.electricity-magnetism.org/es/laser-de-cascada-cuantica/>. [Accedido: 03-may-2024].
- [13] A. Upadhyay, D. Wilson, M. Lengden, A. L. Chakraborty, G. Stewart, and W. Johnstone, "Calibration-Free WMS Using a cw-DFB-QCL, a VCSEL, and an Edge-Emitting DFB Laser With In-Situ Real-Time Laser Parameter Characterization," vol. 9, no. 2, pp. 1–17, 2017.
- [14] C. K. Akhgar, G. Ramer, M. Żbik, A. Trajnerowicz, J. Pawluczyk, A. Schwaighofer, y B. Lendl, "The Next Generation of IR Spectroscopy: EC-QCL-Based Mid-IR Transmission Spectroscopy of Proteins with Balanced Detection," *Analytical Chemistry*, vol. 92, no. 14, pp. 9901-9907, 2020.
- [15] "Reflexión y refracción de la luz en transmisiones de fibra óptica," SEAS, 2024-04-26. [En línea]. Disponible en: <https://www.seas.es/blog/automatizacion/reflexion-y-refraccion-de-la-luz-en-transmisiones-de-fibra-optica/>. [Accedido: 3-may-2024].
- [16] Yin, Y., Ren, D., Li, C., Chen, R., & Shi, J. "Cantilever-enhanced photoacoustic spectroscopy for gas sensing: A comparison of different displacement detection methods." 2022.
- [17] J. Lehtinen, C. B. Hirschmann, R. L. Keiski, y T. Kuusela, "Human hair in the identification of cocaine abuse with cantilever-enhanced photoacoustic spectroscopy and principal component analysis," *Applied Spectroscopy*, vol. 67, no. 8, pp. 846–850, 2013.
- [18] P. Patimisco, G. Scamarcio, F. K. Tittel, y V. Spagnolo, "Quartz-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy: A Review," *Sensors*, vol. 14, no. 4, pp. 6165-6206, 2014.
- [19] O. M. Conde Portilla, P. M. Cortés Salán, A. Cobo García, and J. M. López Higuera, "Herramienta de análisis y diseño para celdas de absorción de gases con superficies arbitrarias," 2002.
- [20] R. Paschotta, "Multipass Gas Cells" in the RP Photonics Encyclopedia [En línea]. Disponible en: <https://doi.org/10.61835/zks> [Accedido: 14-may-2014].
- [21] R. G. Ramírez Chavarría, "Sensor óptico de flujo de calor empleando una celda Herriott", Tesis, Ingeniería en Electrónica, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2020.
- [22] Chernin, S.M. "New generation of multipass systems in high resolution spectroscopy." *Spectrochim. Acta A* 1996, 52, 1009–1022.
- [23] N. Rothbart, K. Schmalz, and H.-W. Hübers, "A compact circular multipass cell for millimeter-wave/terahertz gas spectroscopy," vol. 10, no. 1, pp. 9–14, 2019.
- [24] M. Graf, L. Emmenegger, and B. Tuzson, "Compact, circular, and optically stable multipass cell for mobile laser absorption spectroscopy," vol. 43, no. 11, pp. 2434–2437, 2018.



- [25] Ofner, J.; Krüger, H.U.; Zetzsch, C. "Circular multireflection cell for optical spectroscopy". *Appl. Opt.* 2010, 49, 5001–5004.
- [26] M. Wang, D. Wang, Y. Lv, P. Li, D. Li, and Y. Li, "In-situ laser detection of water vapor based on circular prism array multi-pass cell enhanced near-infrared absorption spectroscopy," vol. 116, p. 103811, 2021, doi: 10.1016/j.infrared.2021.103811.
- [27] M. Wang, D. Wang, Y. Lv, P. Li, D. Li, and Y. Li, "Visual annotation of optical path parameters & Taking 1-order 5-polygon pattern for instance." [Documento PDF]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350449521001833?ref=pdfdownload&fr=RR-2&rr=8843adab7cbb2172> [Accedido: 15-may-2014].
- [28] "Optical Chopper," Holmarc, En línea]. Disponible en: [https://holmarc.com/images/optical\\_chopper3.jpg](https://holmarc.com/images/optical_chopper3.jpg). [Accedido: 15-may-2014].
- [29] H. Roder, "Amplitude, Phase, and Frequency Modulation," vol. 19, no. 12, pp. 2145–2176, 1931, doi: 10.1109/JRPROC.1931.222283.
- [30] P. Kluczynski, J. Gustafsson, Å. M. Lindberg, and O. Axner, "Wavelength modulation absorption spectrometry — an extensive scrutiny of the generation of signals," vol. 56, no. 8, pp. 1277–1354, 2001, doi: 10.1016/S0584-8547(01)00248-8.
- [31] S. Schilt, L. Thévenaz, y P. Robert, "Wavelength modulation spectroscopy: combined frequency and intensity laser modulation," *Applied Optics*, vol. 42, no. 33, pp. 6728-6738, nov. 2003.
- [32] J. M. Supplee, E. A. Whittaker, y W. Lenth, "Theoretical description of frequency modulation and wavelength modulation spectroscopy," *Applied Optics*, vol. 33, no. 27, pp. 6294-6304, sep. 1994.
- [33] CLD1015 Compact Laser Diode and Temperature Controller," Datasheet, Thorlabs. [En línea]. Disponible en: [https://www.thorlabs.com/\\_sd.cfm?fileName=21440-D02.pdf&partNumber=CLD1015](https://www.thorlabs.com/_sd.cfm?fileName=21440-D02.pdf&partNumber=CLD1015). [Accedido: 18-may-2024].
- [34] QPhotonics, LLC, "Modelo QDFBLD-1530-20: Diagrama de prueba LIV y espectro de emisión," Chesapeake, VA, EE. UU., 22 de marzo de 2006. [En línea]. Disponible en: <http://www.qphotonics.com>. [Accedido: 18-mayo-2024].
- [35] "CW Erbium Fiber Amplifier C-PB-LP Series," Keopsys. [En línea]. Disponible en: <https://www.keopsys.com/portfolio/cw-erbium-fiber-amplifier-c-pb-lp-series/>. [Accedido: 18-may-2024].
- [36] Thorlabs, Inc., "Fiber Collimation Packages," Thorlabs, Inc., 2024. [En línea]. Disponible en: [https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup\\_id=944&pn=F240F-C-C](https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=944&pn=F240F-C-C). [Accedido: 18-may-2024].

- [37] "MPD269-M01 Parabolic Mirror," Thorlabs, 2024. [En línea]. Disponible en: [https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup\\_id=5447&pn=MPD269-M01](https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=5447&pn=MPD269-M01). [Accedido: 18-may-2024].
- [38] "IRcell-4m Specifications," Datasheet, Symphotony, [En línea]. Disponible en: [https://www.symphotony.com/wp-content/uploads/IRcell\\_4m\\_specs.pdf](https://www.symphotony.com/wp-content/uploads/IRcell_4m_specs.pdf). [Accedido: 18-may-2024].
- [39] Digi-Key Electronics, "FG-23329-P07 Knowles," Digi-Key. [En línea]. Disponible en: <https://www.digikey.es/es/products/detail/knowles/FG-23329-P07/810838>. [Accedido: 18-may-2024].
- [40] "Variable Gain 100 MHz Wideband Voltage Amplifier DHPVA-101," Datasheet, FEMTO Messtechnik GmbH, Dec 2016 [En línea]. Disponible en: <https://www.femto.de/images/pdf-dokumente/de-dhpva-101.pdf>. [Accedido: 18-may-2024].
- [41] "MC2000B Optical Chopper System," User Manual, Thorlabs, Inc., [En línea]. [https://www.thorlabs.com/\\_sd.cfm?fileName=TTN102010-D02.pdf&partNumber=MC2000B-EC](https://www.thorlabs.com/_sd.cfm?fileName=TTN102010-D02.pdf&partNumber=MC2000B-EC). [Accedido: 18-may-2024].
- [42] "ziHF2 User Manual," Zurich Instruments, 2023. [En línea]. Disponible en: [https://docs.zhinst.com/pdf/ziHF2\\_UserManual.pdf](https://docs.zhinst.com/pdf/ziHF2_UserManual.pdf). [Accedido: 18-may-2024].
- [43] National Instruments, "LabVIEW Software," National Instruments, 2024.
- [44] Zurich Instruments, "LabOne Software," Zurich Instruments, 2024.
- [45] "Fixed Mounting Adapters for Cylindrical Components," Thorlabs, Inc., [En línea]. Disponible en: [https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup\\_id=219&pn=AD12NT](https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=219&pn=AD12NT). [Accedido: 21-may-2024]
- [46] "Threaded Mounting Posts," Thorlabs, Inc., [En línea]. Disponible en: [https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup\\_id=1266&pn=TR3](https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=1266&pn=TR3). [Accedido: 21-may-2024].
- [47] "Ø1/2" Post Holders," Thorlabs, Inc., [En línea]. Disponible en: [https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup\\_id=1268&pn=PH1.5E](https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=1268&pn=PH1.5E). [Accedido: 21-may-2024].
- [48] "Clamping Forks for Ø1/2" Post Holders and Ø1" Pedestal Posts," Thorlabs, Inc., [En línea]. Disponible en: [https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup\\_id=887&pn=CF038-P5](https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=887&pn=CF038-P5). [Accedido: 21-may-2024].
- [49] "SM-Threaded Kinematic Mirror Mounts with Two Adjusters," Thorlabs, Inc., [En línea]. Disponible en: [https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup\\_id=9913&pn=KM100T](https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=9913&pn=KM100T). [Accedido: 21-may-2024].
- [50] Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo, "Amoníaco", LEP 2024, jun. 2024. [En línea]. Disponible:

<https://bdlep.insst.es/LEP/vlapr.jsp?ID=109&nombre=Amon%C3%ADaco>.  
[Accedido: 10-Jun-2024].

- [51] T. Maekawa, S. Krishnamoorthy, J. M. Navarrete, y S. I. Najafabadi, "Nanostructured materials for room-temperature gas sensors," vol. 27, no. 4, pp. 1521-4095, 2015.
- [52] M. Scheuren y A.-C. Romain, "First development of a gas sensor array for monitoring ammonia surface emission flux from grasslands," Bilbao, España, Octubre 2021.
- [53] Agencia Europea del Medio Ambiente, "Fuentes y emisiones de contaminantes del aire en Europa," Agencia Europea del Medio Ambiente, 22-nov-2022. [En línea]. Disponible: <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2022/sources-and-emissions-of-air>. [Accedido: 07-jun-2024].
- [54] Comisión Europea, "Delivering the European Green Deal," Comisión Europea, 2024. [En línea]. Disponible: [https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal/delivering-european-green-deal\\_en](https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal/delivering-european-green-deal_en). [Accedido: 07-jun-2024].
- [55] Comisión Europea, "European Climate Law," Comisión Europea, 2024. [En línea]. Disponible: [https://climate.ec.europa.eu/eu-action/european-climate-law\\_en](https://climate.ec.europa.eu/eu-action/european-climate-law_en). [Accedido: 07-jun-2024].
- [56] A. Milone, A. G. Monteduro, S. Rizzato, A. Leo, y G. Maruccio, "Gas sensing technologies -- status, trends, perspectives and novel applications," 2021.