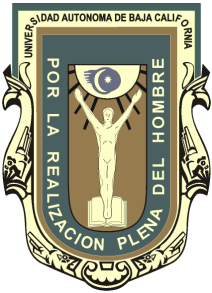
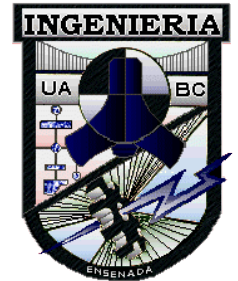


Universidad Autónoma de Baja California

Facultad de Ingeniería - Ensenada



Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería



Caracterización de suelo por medio de luz

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el
grado de

MAESTRO EN INGENIERÍA

Presenta

JOSÉ LUIS LEÓN LUNA

Ensenada, Baja California, Diciembre del 2010.

**ASUNTO: Voto aprobatorio sobre trabajo
De tesis de grado de Maestro en ingeniería**

Dr. Juan Ivan Nieto Hipólito
Coordinador de Posgrado
Facultad de Ingeniería-Ensenada
P R E S E N T E

Después de haber efectuado una revisión minuciosa sobre el trabajo de tesis presentado por el C. José Luis León Luna para poder presentar la defensa de su examen y obtener el grado de Maestro en Ingeniería, me permito comunicarle que he dado mi voto aprobatorio, sobre el trabajo titulado:

“Caracterización de Suelo por medio de luz”

Esperando reciba la presente de conformidad, quedo de Usted.

Ensenada, B.C. a día 25 del mes de Noviembre del 2010



Dr. Miguel Enrique Martínez Rosas

c.c.p expediente

**ASUNTO: Voto aprobatorio sobre trabajo
De tesis de grado de Maestro en ingeniería**

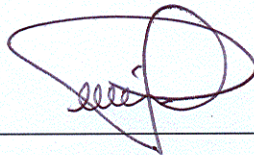
Dr. Juan Ivan Nieto Hipólito
Coordinador de Posgrado
Facultad de Ingeniería-Ensenada
P R E S E N T E

Después de haber efectuado una revisión minuciosa sobre el trabajo de tesis presentado por el C. José Luis León Luna para poder presentar la defensa de su examen y obtener el grado de Maestro en Ingeniería, me permito comunicarle que he dado mi voto aprobatorio, sobre el trabajo titulado:

"Caracterización de Suelo por medio de luz"

Esperando reciba la presente de conformidad, quedo de Usted.

Ensenada, B.C. a día 25 del mes de Noviembre del 2010



Dr. Juan de Dios Sánchez López

c.c.p expediente

**ASUNTO: Voto aprobatorio sobre trabajo
De tesis de grado de Maestro en ingeniería**

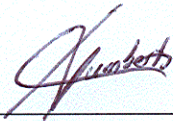
Dr. Juan Ivan Nieto Hipólito
Coordinador de Posgrado
Facultad de Ingeniería-Ensenada
P R E S E N T E

Después de haber efectuado una revisión minuciosa sobre el trabajo de tesis presentado por el C. José Luis León Luna para poder presentar la defensa de su examen y obtener el grado de Maestro en Ingeniería, me permito comunicarle que he dado mi voto aprobatorio, sobre el trabajo titulado:

"Caracterización de Suelo por medio de luz"

Esperando reciba la presente de conformidad, quedo de Usted.

Ensenada, B.C. a día 25 del mes de Noviembre del 2010



M.C. Humberto Cervantes de Ávila

c.c.p expediente

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE INGENIERÍA
UNIDAD ENSENADA

Caracterización de suelo por medio de luz

TESIS

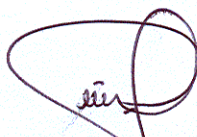
Que para obtener el grado de maestría en ingeniería presenta:

Ing. José Luis León Luna


Aprobada por:



Dr. Miguel Enrique Martínez Rosas
Director de tesis



Dr. Juan de Dios Sánchez López
Miembro del comité



M.C. Humberto Cervantes de Ávila
Miembro del comité

Ensenada Baja California, México. Noviembre de 2010

Resumen de la tesis de **José Luis León Luna**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN INGENIERÍA del programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería (MYDCI) de la UABC. Ensenada Baja California, México, Diciembre del 2010.

Caracterización de suelo por medio de luz

Resumen Aprobado por:

Dr. Miguel Enrique Martínez Rosas
Director de Tesis

En este trabajo se presenta el diseño e implementación de un sistema básico de adquisición de firmas espectrales. Se inicia con una breve introducción referente a la importancia del análisis de suelo para aplicaciones agrícolas, incluyendo los temas relacionados con el suelo, la planta y su crecimiento, así como aspectos relacionados a la espectrometría. Posteriormente se describe con detalle la implementación del banco de caracterización de espectros ópticos, incluyendo los instrumentos utilizados y los algoritmos implementados en lenguaje MATLAB® para realizar tanto el control de los instrumentos como la identificación de firmas espectrales.

Se muestran los montajes y pruebas realizadas, incluyendo los procedimientos de preparación de muestras y el análisis de los resultados. Finalmente, se presentan las conclusiones de este trabajo.

Palabras Clave: *Espectrometría, Caracterización automática, Suelo*

Dedicatoria

A mi madre Emilia Luna Toba y mi padre José Inocencio León Zumaya, con mucho cariño les dedico este trabajo.

A mis abuelos Vicente León García y Maria Esther Zumaya Gonzalez, por todo lo que me dieron en esta vida, su tiempo, sus consejos y sobre todo el cariño que siempre me demostraron, este detalle es para ustedes.

A Adriana Mendoza Muñoz, como una muestra de mi cariño y agradecimiento, por todo el amor y el apoyo brindado en esta etapa de mi vida.

Especial agradecimiento

Agradezco de manera especial y sincera al Dr. Miguel Enrique Martinez Rosas, por brindarme su amistad, dedicarme parte de su tiempo, compartir sus conocimientos conmigo, confiar en mi y darme la oportunidad de formar parte de este proyecto.

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a:

A la Universidad Autónoma de Baja California, por haberme dado la oportunidad de estudiar esta maestría, la cual me ha aportado grandes beneficios en mi vida personal y profesional.

Al CONACYT por financiar mis estudios en la Facultad de Ingeniería Campus Ensenada de la Universidad Autónoma de Baja California.

Al M.C Humberto Cervantes de Ávila y al Dr. Juan de Dios Sánchez López, sinodales de esta tesis, por fortalecer con sus críticas y conocimientos la calidad de los resultados de esta investigación.

Al oceanólogo Edgar Arroyo, por su colaboración en el presente trabajo de tesis.

A mis compañeros de maestría, Fausto Abundiz, Aram Hawa, Yazmin Romero, Rogelio Reyes, Miguel Murillo, Luis Rodriguez, Kuotaro Sanay y Luis Perez por su apoyo e invaluable amistad.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Justificación	2
1.2. Objetivo General	3
1.3. Objetivos específicos	3
1.4. Secuencia de la tesis	3
2. Marco teórico	4
2.1. Antecedentes Históricos	4
2.2. Productividad del suelo	5
2.2.1. Fertilidad	5
2.2.2. Materia orgánica	5
2.3. Elementos químicos y la vida vegetal	6
2.4. Nutrientes	7
2.5. Espectroscopía	8
2.6. Medidas espectroscópicas	8
2.7. Absorción de la radiación	9
2.7.1. Proceso de absorción	9
2.7.2. Ley de Beer	12
2.8. Espectros de absorción	12
2.9. Espectroscopía de reflectancia	13
3. Etapa experimental	15
3.1. Diseño experimental	15
3.1.1. Arreglo óptico para medir transmitancia y absorbancia	15
3.2. Instrumentos de medición	16
3.2.1. Espectrómetro	16
3.2.2. Fibra óptica	19
3.2.3. Porta muestras	21
3.2.4. Fuente	23
3.2.5. Filtros ópticos	25
3.3. Caracterización de dispositivos	26
3.4. Reporte del programa	26
3.5. Método eigenface	31

4. Pruebas y resultados	33
4.1. Preparación de muestras	33
4.1.1. Material utilizado	33
4.1.2. Procedimiento	36
4.1.3. Análisis espectral del permanganato de potasio	38
4.1.4. Reconocimiento de firmas espectrales de permanganato de potasio	43
4.2. Purificación de agua	45
4.2.1. Reconocimiento de firmas espectrales	51
5. Conclusiones Generales	55
5.1. Conclusiones	55
5.2. Aportaciones	56
5.3. Trabajo a futuro	56
A. Suelo	59
A.0.1. Formación del suelo	59
A.0.2. Perfil del suelo	60
A.0.3. Componentes del suelo	61
A.0.4. Textura del suelo	61
A.0.5. Estructura del suelo	64
A.0.6. Color del suelo	64
A.1. Productividad del suelo	64
A.1.1. Fertilidad	64
A.1.2. Materia orgánica	65
A.2. Elementos químicos y la vida vegetal	66
A.3. Elementos esenciales	66
A.4. Nutrientes	68
A.4.1. Macro y micronutrientes esenciales	68
A.4.2. Nitrógeno, Fósforo y Potasio	69
A.4.3. Calcio, Magnesio y Azufre	70
A.4.4. Micronutrientes	70
A.4.5. Síntomas de deficiencias	70
A.5. Absorción de los elementos nutritivos por las plantas	72
A.5.1. Absorción de nutrientes	72
A.6. Reacción del suelo	73
A.6.1. El pH y la disponibilidad de nutrientes	74
A.7. Agua y aire	75
A.8. Muestras de suelos	76
A.9. Análisis de suelos	77
A.10. Crecimiento de las plantas	78

B. Espectroscopía	80
B.1. Radiación electromagnética	80
B.2. Propiedades ondulatorias de la radiación electromagnética	81
B.2.1. Parámetros ondulatorios	81
B.2.2. Descripción matemática de una onda	82
B.3. Espectro electromagnético	82
B.4. La luz visible	83
B.5. Naturaleza de las partículas de la luz	85
B.6. Estados de energía de las especies químicas	85
B.7. Emisión de radiación	86
B.8. Absorción de radiación	86
B.8.1. Absorción atómica	86
B.8.2. Absorción molecular	87
B.9. Proceso de relajación	88
B.9.1. Relajación no radiante	88
B.9.2. Relajación por fluorescencia y fosforescencia	90
B.10. Medidas espectroscópicas	91
B.10.1. Tipo de espectroscopias	92
B.11. Absorción de la radiación	93
B.11.1. Proceso de absorción	93
B.11.2. Ley de Beer	94
B.12. Espectros de absorción	94
B.12.1. Absorción atómica	95
B.12.2. Absorción molecular	95
B.12.3. Absorción infrarroja	97
B.12.4. Absorción de radiación ultravioleta y visible	97
B.13. Espectroscopía de reflectancia	98
C. Código del programa	102

Índice de figuras

2.1. Disminución de materia orgánica por practicas agrícolas.	6
2.2. Procesos de emisión o quimioluminiscencia.	9
2.3. Métodos de absorción.	10
2.4. Métodos de fotoluminiscencia.	10
2.5. Atenuación de un haz de radiación por una solución absorbente.	11
2.6. Pérdidas por reflexión y dispersión en una solución contenida en una celda de vidrio típica.	12
2.7. Espectros de absorción característicos del permanganato de potasio para cinco concentraciones distintas.	13
2.8. Reflectancia difusa en todas direcciones.	14
3.1. Arreglo óptico en transmisión.	16
3.2. Partes básicas de un espectrofotómetro de absorción.	17
3.3. Espectrómetro USB4000.	18
3.4. Elementos de la fibra.	20
3.5. Tipos de fibra óptica.	21
3.6. Fibra óptica.	22
3.7. Pérdidas por reflexión y dispersión en una solución contenida en una celda de vidrio típica.	22
3.8. Recipiente para muestra.	23
3.9. Fotografía de la fuente de iluminación.	24
3.10. Espectro de la fuente de iluminación.	25
3.11. Sin filtro óptico.	25
3.12. Con filtro óptico.	26
3.13. Diagrama de flujo para la generación de los archivos *.txt desde SpectraSuite.	27
3.14. Diagrama de flujo para la creación de la base de datos.	28
3.15. Diagrama de flujo del funcionamiento del programa.	29
3.16. Primer interfaz del Programa.	30
3.17. Segunda interfaz del Programa.	30
4.1. Matraz de Erlenmeyer.	34
4.2. Matraz de aforación.	34

4.3. Pipeta.	35
4.4. Pizeta.	35
4.5. Crisol.	35
4.6. Balanza granataria.	36
4.7. Vaso de precipitado.	36
4.8. Referencia para lectura en volúmenes de líquidos.	37
4.9. Muestras de permanganato.	38
4.10. Espectro de la fuente óptica.	39
4.11. Transmitancia de las firmas espectrales obtenidas durante el experimento.	40
4.12. Absorbancia de las firmas espectrales obtenidas durante el experimento.	41
4.13. Espectro de absorción de la cubeta.	41
4.14. Absorbancia de firmas espectrales utilizadas como referencia.	42
4.15. Absorbancia sin el efecto de la cubeta.	43
4.16. Interfaz utilizada para procesar y reconocer firmas espectrales.	44
4.17. Interfaz del programa utilizada para análisis detallado.	45
4.18. Esquema de las etapas de purificación del agua.	46
4.19. Filtro para la purificación de agua.	47
4.20. Diagrama de flujo.	47
4.21. Firma espectral de la fuente de luz.	48
4.22. Agua potable mezclada con tierra y aceite de cocina.	48
4.23. Filtro de grava.	49
4.24. Filtro de arena.	49
4.25. Filtro de carbón.	50
4.26. Agua filtrada.	50
4.27. Agua filtrada y agua sucia.	51
4.28. Muestras de cada etapa del filtro.	51
4.29. Firmas espectrales obtenidas en el experimento de purificación de agua.	52
4.30. Interfaz principal del programa.	53
4.31. Interfaz secundaria del programa.	54
A.1. Esquema de un perfil típico del suelo.	60
A.2. Textura del suelo de acuerdo a la cantidad de arcilla, limo y arena.	63
A.3. Dispositivo empleado para desarrollar un cultivo en disolución nutritiva.	67
A.4. Clasificación de suelos en función del pH.	73
A.5. Disponibilidad de nutrientes en función del pH del suelo.	74
B.1. Onda polarizada plana que se propaga por el eje x	81
B.2. Oscilaciones del campo eléctrico.	82
B.3. Espectro Electromagnético.	83
B.4. Reflectancia Difusa.	87
B.5. Niveles de energía.	89
B.6. Banda de absorción del benceno.	89

B.7. Tipos de espectroscopias.	92
B.8. Diagrama parcial de niveles de energía del sodio.	96
B.9. Diagrama parcial de niveles de energía.	99
B.10. Tipos de vibración molecular.	100
B.11. Espectros típicos de absorción ultravioleta.	101

Índice de tablas

2.1. Clasificación de los elementos nutritivos.	7
2.2. Espectro visible.	14
A.1. Clasificación de la textura del suelo.	62
A.2. Color del suelo y su relación con el drenaje.	64
A.3. Nutrientes esenciales para la planta.	69
B.1. Métodos espectroscópicos generales basados en la radiación electromagnética.	84

Capítulo 1

Introducción

La producción agrícola depende de la disponibilidad de suelos capaces de desarrollar cultivos con un buen rendimiento. La capacidad del suelo para desarrollar un buen cultivo, es un indicador de su fertilidad. Esta capacidad varía de acuerdo con las diferencias en la formación del suelo y, por consiguiente, de su tipo.

El suelo no es materia muerta, sino un cuerpo en constante transformación. Estas transformaciones son físicas, químicas y biológicas, las cuales ocurren especialmente en la capa superficial, hasta una profundidad aproximadamente de 25 cm. Estas transformaciones provocan un cambio gradual y constante en las propiedades del suelo afectando sus principales constituyentes, como son materias sólidas, agua y aire [Graetz, 1982].

En la agricultura la relación planta suelo agua es muy importante para el desarrollo y producción de la misma. El contenido de agua en los suelos tiene un efecto sobre la formación, la erosión y la estabilidad estructural, pero más importante es la disponibilidad del agua para el crecimiento vegetal. El agua tiene cuatro funciones en la planta: es el mayor constituyente del protoplasma; esencial para la fotosíntesis y la conversión de almidones a azúcar; es el solvente en el cual los nutrientes se mueven en y a través de las partes de la planta; y provee de firmeza necesaria a la planta para mantenerla en la forma y posición propias para que sus partes tomen la luz solar [Roy L. Donahue, 1981].

La evaluación convencional de la capacidad del suelo para la producción agrícola requiere medir las propiedades físicas y químicas del suelo mediante técnicas de análisis que son complejas, caras y lentas. Además, es necesaria una alta densidad de muestreo para minimizar la variabilidad espacial del suelo [Keith D. Shepherd*, 2002]. En la actualidad se requiere una técnica de análisis de suelo rápida y económica para que agricultores e investigadores, puedan utilizarla exitosamente en la monitorización del suelo como una herramienta de apoyo para la agricultura de precisión, la evaluación y el manejo de la calidad del suelo [Cheng-Wen Chang, 2001]. Investigaciones recientes han demostrado que la espectroscopía de reflectancia posee ventajas con respecto a las técnicas de análisis de suelo convencionales, para predecir en forma rápida y no destructiva las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo [L. J. Janik and Skjemstad, 1998]. La espectrometría de reflectancia en el infrarojo cercano (NIRS) es una técnica analítica no destructiva para estudiar interacciones entre la luz incidente y la superficie de los

materiales. La NIRS es una técnica ampliamente utilizada en la industria debido a la simplicidad, rapidez y poca o nula preparación de las muestras. La técnica se desarrolló hace tres décadas con el fin de analizar rápidamente la humedad de granos [I. and Norris, 1968]. Ahora la NIRS es una técnica analítica dominante utilizada en la evaluación de la calidad del grano y del forraje. La NIRS también se utiliza como una técnica de identificación y/o caracterización de polímeros, farmacéuticos, petroquímica y otras industrias [Wetzel, 1983]. El uso de la espectroscopía NIRS para monitorizar y detectar cambios en acidez, salinidad, materia orgánica y contaminación del agua, por otro lado, puede ayudar de una manera efectiva en la detección de prácticas que degradan el suelo y reducen su productividad, así como en la protección del medio ambiente. Esto permitirá obtener mayores beneficios para la alimentación de la población mundial, si hay una estrecha colaboración entre genetistas, agrónomos, ambientalistas, procesadores de alimentos y supermercados [Batten, 1998].

1.1. Justificación

En la actualidad se busca que los campos agrícolas tengan una producción óptima, lo que conlleva a una mejora económica para los agricultores, además de proporcionar el alimento suficiente para nuestra creciente población.

Una manera de aumentar las probabilidades de obtener buenas cosechas en el campo agrícola es garantizar que el suelo tenga los elementos esenciales que las plantas necesitan para su óptimo desarrollo, ya que sin la presencia de estos elementos el crecimiento de las plantas se ve afectado, provocando una pobre producción, lo cual conlleva escasez de alimento en el mercado y afecta la economía de los agricultores.

El análisis de suelo permite garantizar la presencia de los elementos esenciales favoreciendo así el crecimiento y producción de las plantas, pero las técnicas utilizadas para el análisis de suelo suelen ser lentas y caras, el análisis de suelo por medio de luz permitirá analizar y conocer las propiedades del suelo de una manera rápida y no destructiva.

Por otra parte, con la técnica de análisis de suelo por medio de luz es posible también la identificación rápida de contaminantes en el suelo provocado por los pesticidas que se le aplican a la planta para eliminar a las plagas, permitiendo al agricultor tomar las medidas adecuadas para solucionar el problema y evitar de alguna manera que la planta se desarrolle en suelo contaminado, ya que esto provocaría que la planta diera frutos contaminados que pueden perjudicar a la salud de las personas al consumirlos.

Para que una planta se desarrolle adecuadamente y proporcione buenos frutos es necesario que se alimente de los elementos que esta necesita para su crecimiento, aunque aparentemente ésta es una tarea sencilla, ya que los agricultores en general realizan una inspección visual de los cultivos, se requiere contar con un método objetivo para evaluar el contenido de nutrientes. La caracterización del suelo por medio de luz permitirá conocer el contenido químico de concentraciones en el agua o en el suelo, de tal manera que se podrá saber si a la planta le está faltando algún nutriente y suministrárselo para que

su desarrollo sea óptimo.

1.2. Objetivo General

Desarrollar un sistema de adquisición de firmas espectrales.

1.3. Objetivos específicos

- *Desarrollar e implementar, un banco de caracterización de espectro óptico.*
- *Medir en laboratorio los espectros de muestras de referencia.*
- *Obtener registros para una base de datos de espectros de muestras de referencia preparadas en laboratorio.*

1.4. Secuencia de la tesis

Este trabajo está dividido en los siguientes capítulos:

Capítulo 1 En éste capítulo se da una introducción acerca de la importancia del análisis de suelo para aplicaciones agrícolas, se plantean los objetivos general y particulares de este trabajo, así como la secuencia del escrito.

Capítulo 2 En el capítulo 2 se realiza el marco teórico, se describen los antecedentes así como temas relacionados con el suelo, la planta y su crecimiento, además de temas relacionados a la espectrometría.

Capítulo 3 En el capítulo 3 se describen la implementación del banco de caracterización de espectro óptico, instrumentos utilizados, así como, el algoritmo utilizado en Matlab para control de los instrumentos e identificación de firmas espectrales.

Capítulo 4 En el capítulo 4 se realizan los montajes, pruebas y se analizan los resultados obtenidos.

Capítulo 5 Finalmente, en el capítulo 5 se dan las conclusiones de este trabajo.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1. Antecedentes Históricos

A finales del siglo XIX el estudio del suelo comienza a ser considerado como un medio esencial para el crecimiento de las plantas. En muchos de estos estudios se clasificaron los suelos en grupos base a la similitud de sus propiedades. La primera clasificación científica de los suelos fue propuesta en 1886 por el ruso V.V. Dokuchaiev y fue finalizada en 1900. Esta clasificación de suelo dio origen a lo que hoy en día se conoce como edafología, que es una rama de la ciencia del suelo que estudia la composición y naturaleza del suelo así como su relación con las plantas.

Para su adecuado desarrollo la planta necesita de algunos nutrientes esenciales, algunos de los cuales son absorbidos del aire, y otros son proporcionados por el suelo. El método utilizado para la búsqueda de los nutrientes esenciales se basa en el empleo de disoluciones nutritivas, este método fue empleado a principios del siglo XIX por J. Woodward para estudiar el proceso nutritivo de las plantas de menta. El método consiste en que la planta se cultiva de tal modo que sus raíces se encuentran sumergidas en un recipiente que contiene un medio nutritivo líquido, formado por una disolución acuosa de diversas sales, la cual es renovada una vez agotada.

Un aspecto importante a considerar en el desarrollo de la planta es la ley de los mínimos, la cual establece que el crecimiento de las plantas está limitado por el elemento esencial presente en la menor cantidad relativa. Cada elemento esencial es requerido por la planta en una cantidad mínima. Su crecimiento será afectado por la ausencia de un elemento o por la disponibilidad en una cantidad menor al mínimo requerido. [Roy L. Donahue, 1981]

En la actualidad, sin embargo, debido a los requisitos de calidad y productividad en la industria agrícola, se requiere una técnica de análisis de suelo rápida y económica para que agricultores e investigadores, puedan utilizarla exitosamente en la monitorización del suelo como una herramienta de apoyo para la agricultura de precisión. [Cheng-Wen Chang, 2001]

Investigaciones recientes han demostrado la capacidad de la espectroscopía de reflectancia para proporcionar una predicción rápida y no destructiva de las propiedades

físicas, químicas, y biológicas del suelo en el laboratorio [Keith D. Shepherd*, 2002].

2.2. Productividad del suelo

La productividad del suelo es su capacidad para producir cultivos. Para que el suelo sea productivo es necesario que sea fértil. Sin embargo, un suelo fértil no es necesariamente productivo. Por ejemplo, existen suelos fértiles en zonas áridas que no pueden producir sin riego [Graetz, 1982].

2.2.1. Fertilidad

Un suelo es fértil si contiene y suministra a las raíces cantidades adecuadas de nutrientes, agua y aire para que el cultivo crezca y produzca bien. Un suelo fértil tiene una estructura y profundidad adecuadas para proporcionar un ambiente favorable al desarrollo de las plantas. Un buen suelo mantendrá sus condiciones favorables durante un largo periodo, inclusive ante influencias adversas climáticas y de vegetación [Graetz, 1982]. El agricultor tiene la posibilidad de mantener y mejorar la fertilidad natural del suelo a través de la aplicación de medidas tales como las siguientes:

- Análisis de suelos para determinar el suministro necesario de nutrientes.
- Preparación adecuada del suelo.
- Aplicaciones de fertilizantes y cal de acuerdo con los análisis y necesidades de los cultivos.
- Restauración continua del contenido de residuos vegetales y animales.
- Adecuada rotación de cultivos.

2.2.2. Materia orgánica

La materia orgánica está formada de materiales frescos, plantas parcial y completamente descompuestas, y humus. El humus es el producto final de la descomposición.

El contenido de materia orgánica varía con el tipo y profundidad del suelo. La influencia del contenido de materia orgánica en las propiedades del suelo es mayor de lo que se pudiera esperar de su bajo porcentaje. La materia orgánica actúa como granulador en las partículas minerales. La materia orgánica y la babaza microbiana forman migajones, mismos que crean una estructura desmenuzable, característica de los suelos productivos.

La materia orgánica proporciona nutrientes tales como nitrógeno, fósforo y azufre. Respecto del suministro de nutrientes de parte del suelo mismo, la materia orgánica es la única abastecedora de nitrógeno.

La materia orgánica suministra energía a los microorganismos del suelo. Sin ésta, no habría actividad biológica, ni descomposición de las materias orgánicas, ni tampoco la formación de nódulos en las raíces de las leguminosas.

En suelos no cultivados, la materia orgánica se obtiene de los residuos de las plantas silvestres. Este suministro sirve únicamente para renovar la cubierta vegetal natural. En los suelos cultivados, los residuos vegetales producen un alto contenido de materia orgánica, que favorece la actividad de la fauna diminuta del suelo, como lombrices, caracoles escarabajos y microorganismos.

Sin embargo, las prácticas agrícolas en suelos cultivados agotan la materia orgánica. En tales casos, el humus se descompone y pierde su característica de agente estabilizador de la estructura del suelo. En la Figura 2.1 se aprecia la disminución de la materia orgánica con las prácticas agrícolas

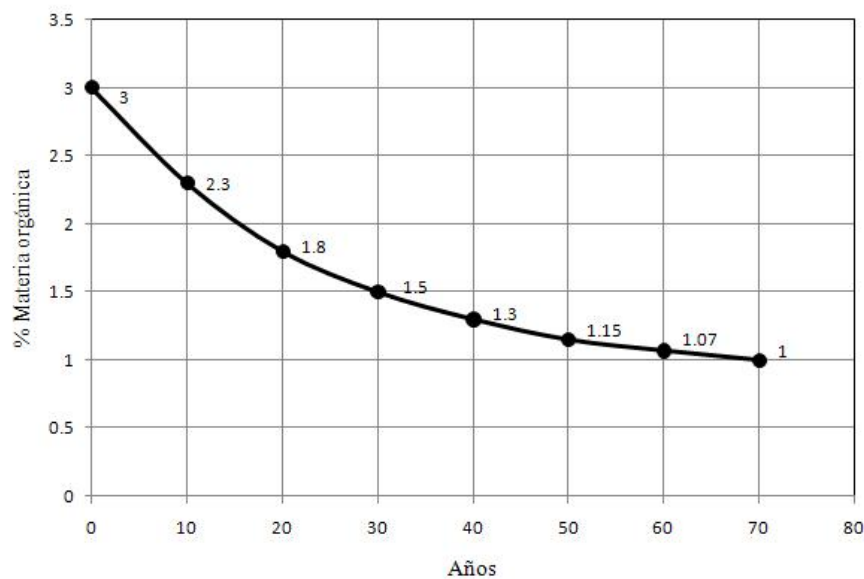


Figura 2.1: Disminución de materia orgánica por practicas agrícolas.

La reposición del contenido de materia orgánica, después de un agotamiento es un proceso lento. Por lo tanto se deben tomar medidas correctivas a través de la producción e incorporación de abonos verdes y residuos animales, y de la constante restitución de los residuos vegetales de las cosechas [Graetz, 1982].

2.3. Elementos químicos y la vida vegetal

Los conocimientos actuales acerca de los organismos vegetales permiten asegurar que la casi totalidad del mismo (entre el 94 y el 99.5%) se compone de tan solo tres elementos: carbono, hidrógeno y oxígeno. La mayor parte del carbono y el oxígeno

Tabla 2.1: Clasificación de los elementos nutritivos.

Macroelementos	Nutrientes Secundarios	Microelementos
Nitrógeno (N)	Calcio (Ca)	Manganeso (Mn)
Fósforo (P)	Magnesio (Mg)	Cobre (Cu)
Potasio (K)	Azufre (S)	Cinc (Zn)
		Hierro (Fe)
		Molibdeno (Mo)
		Boro (B)

lo obtienen directamente del aire, por fotosíntesis, mientras que el hidrógeno deriva, directa o indirectamente, del agua del suelo.

Las plantas, sin embargo, no pueden vivir ni desarrollarse solamente sobre la base de agua y aire, sino que contienen y necesitan cierto número de elementos químicos que, por lo general, les son proporcionadas a expensas de las sustancias minerales del suelo y a través del sistema radicular. Aunque estos elementos constituyen sólo una pequeña porción del peso anhidro de la planta (del 0.6 al 6 %), no dejan por ello de ser fundamentales para el vegetal, lo que explica que sean considerados junto al carbono, oxígeno e hidrógeno, elementos esenciales para su nutrición.

Es interesante señalar que estos elementos que las plantas obtienen del suelo son los que comúnmente limitan el desarrollo de los cultivos. El crecimiento de las plantas, salvo circunstancias excepcionales, como pueden ser las sequías, bajas temperaturas, suelos anómalos o enfermedades, no se altera seriamente por una deficiencia de carbón, hidrógeno u oxígeno. Esto justifica la importancia de los nutrientes del suelo y de los elementos que contienen [Simon Navarro Blaya, 2003].

2.4. Nutrientes

Para mantener un crecimiento sano de la planta, es necesario que el suelo posea un amplio rango de nutrientes. Las plantas absorben los elementos nutritivos en ciertas proporciones. Es importante que los nutrientes se mantengan balanceados en el suelo para satisfacer las necesidades individuales de los cultivos. Los elementos nutritivos se clasifican en macroelementos, elementos secundarios y microelementos, de acuerdo con las cantidades que las plantas necesitan para su desarrollo [Graetz, 1982]. En la tabla 2.1 se muestran las principales clasificaciones de elementos nutritivos.

2.5. Espectroscopía

Las interacciones de la radiación con la materia son el tema de la ciencia denominada **espectroscopía**. Los métodos analíticos espectroscópicos se fundamentan en medir la cantidad de radiación que producen o absorben las moléculas o átomos de interés. Es posible clasificar los métodos espectroscópicos según la región del espectro electromagnético utilizado para la medida. Las regiones del espectro que se han utilizado abarcan los rayos gamma, rayos X, radiación ultravioleta (UV), radiación infrarroja (IR), microondas y radiofrecuencias (RF). De hecho, el uso actual del término espectroscopía amplía su significado para incluir técnicas que ni siquiera abarcan la radiación electromagnética, como las espectroscopias acústica, de masas y de electrones.

La espectroscopía ha tenido una función vital en el desarrollo de la teoría atómica moderna. Además, los métodos espectroquímicos se han convertido quizás en las herramientas más empleadas para dilucidar la estructura molecular y para la determinación cuantitativa y cualitativa de compuestos orgánicos e inorgánicos [Douglas A. Skoog, 2005].

2.6. Medidas espectroscópicas

Los espectroscopistas emplean la interacción de la radiación con la materia para obtener información sobre muestras. Diversos elementos químicos han sido descubiertos mediante espectroscopía. Habitualmente la muestra se estimula en cierto modo al aplicar energía en la forma de calor, energía eléctrica, luz, partículas o una reacción química. Antes de la aplicación del estímulo, el analito está predominantemente en su estado de energía más bajo, o **estado fundamental**. Posteriormente, el estímulo hace que alguna especie del analito experimente una transición a un estado de mayor energía o **estado excitado**. Se obtiene información sobre el analito al medir la radiación electromagnética emitida conforme regresa al estado fundamental o al cuantificar la radiación electromagnética que se absorbe como resultado de la excitación.

La figura 2.2 ilustra los procesos relacionados con la espectroscopía de emisión y quimioluminiscencia. Aquí el analito se estimula con calor, energía eléctrica o reacción química. La **espectroscopía de emisión** suele abarcar métodos en los que el estímulo es el calor o energía eléctrica, mientras que la espectroscopía de quimioluminiscencia se basa en la excitación del analito con una reacción química. En ambas técnicas la medida de la energía radiante emitida conforme el analito vuelve al estado fundamental aporta información sobre su identidad y concentración. Los resultados de estas medidas suelen expresarse gráficamente con un **espectro** que es una gráfica de la radiación emitida en función de la frecuencia o longitud de onda.

Son varios los procesos posibles cuando se estimula la muestra con la aplicación de una fuente externa de radiación electromagnética. Por ejemplo puede darse la dispersión o reflexión de la radiación. Lo importante es que una parte de la radiación incidente se puede absorber y por tanto estimular una parte de la especie del analito a un estado excitado, como se muestra en la figura 2.3. En la **espectroscopía de**

absorción, se mide la cantidad de luz absorbida en función de la longitud de onda, lo que proporciona información cuantitativa y cualitativa sobre la muestra. En la **espectroscopía de fotoluminiscencia** (figura 2.4), lo que se cuantifica es la emisión de fotones después de la absorción. Las formas más importantes de fotoluminiscencia con fines analíticos corresponden a la **espectroscopía de fluorescencia** y **fosforescencia**[Douglas A. Skoog, 2005].

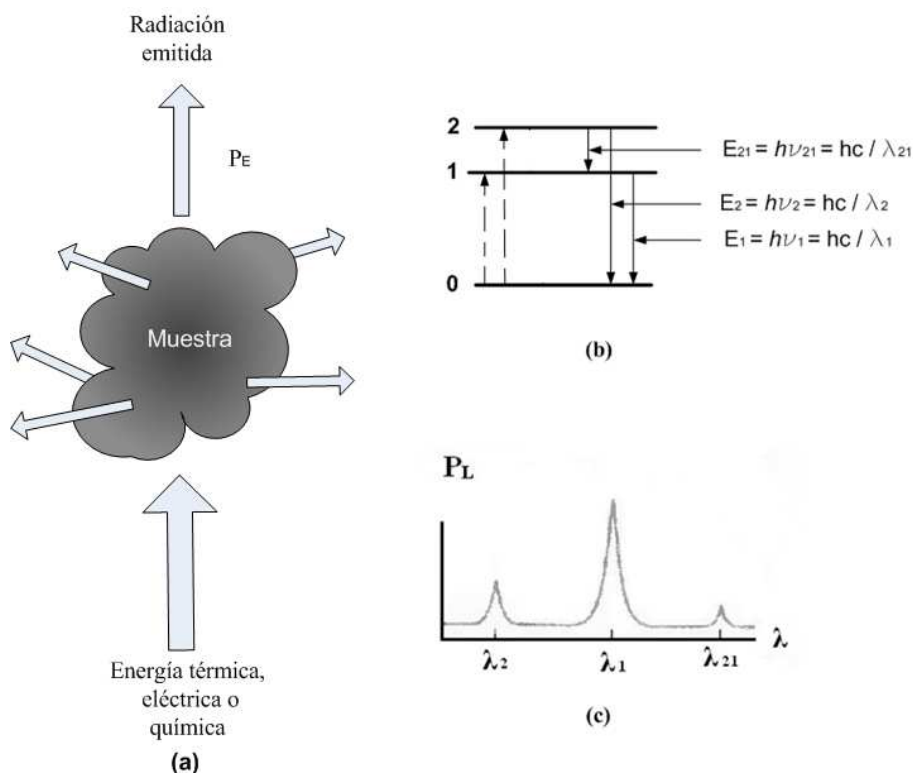


Figura 2.2: Procesos de emisión o quimioluminiscencia.

2.7. Absorción de la radiación

Cada especie molecular puede absorber sus propias frecuencias características de radiación electromagnética, como se ilustra en la figura 2.3. Este proceso transfiere energía a la molécula y disminuye la intensidad de la radiación electromagnética incidente. Así pues, la absorción de la radiación atenúa el haz en concordancia con la ley de absorción [Douglas A. Skoog, 2005].

2.7.1. Proceso de absorción

La ley de absorción, también llamada **ley de Beer-Lambert** o simplemente **ley de Beer**, indica cuantitativamente la forma en que el grado de atenuación depende

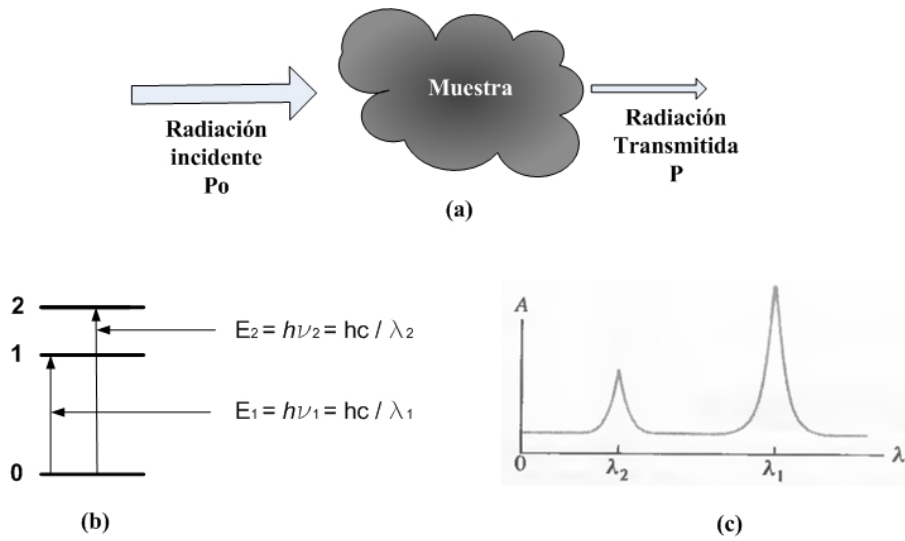


Figura 2.3: Métodos de absorción.

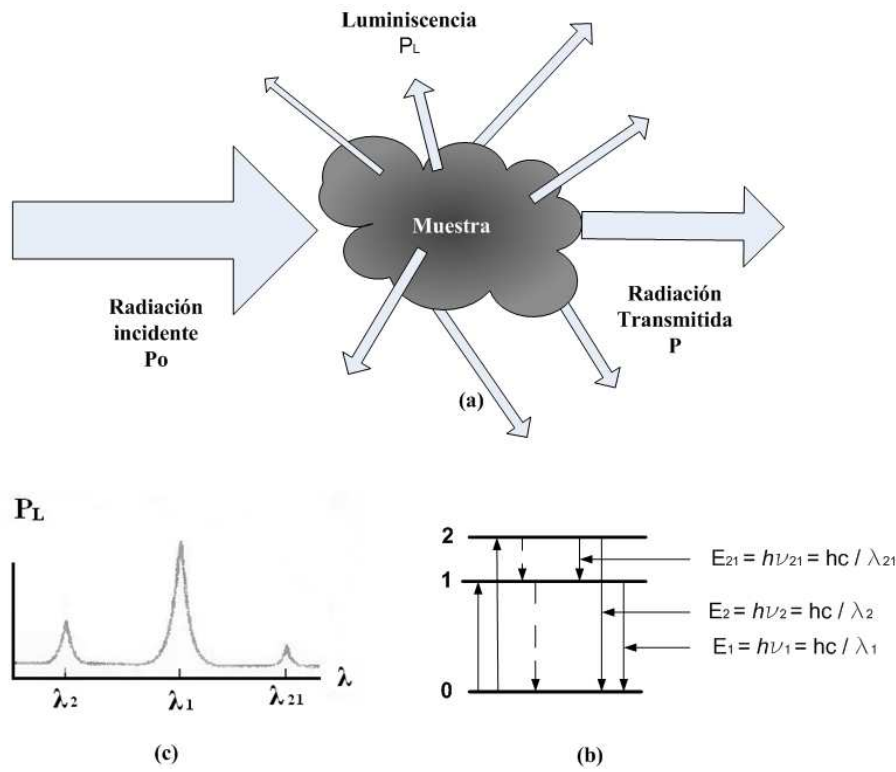


Figura 2.4: Métodos de fotoluminiscencia.

de la concentración de las moléculas absorbentes y de la longitud del trayecto en el que ocurre la absorción. Cuando la luz atraviesa un medio que contienen un analito absorbente, disminuye su intensidad como consecuencia de la excitación del analito.

Cuanto más largo sea el medio por el que pasa la luz (longitud del trayecto de la luz), en el caso de una solución del analito de concentración dada, existirán más moléculas o átomos absorbentes en el trayecto y, por tanto, mayor será la atenuación. Además, para una longitud de trayecto dada de la luz, cuanto mayor sea la concentración de los átomos o moléculas absorbentes, tanto mayor será la atenuación.

En la figura 2.5 se ilustra la atenuación de un haz paralelo de **radiación monocromática** a su paso por una solución absorbente con un grosor de b cm y concentración de c mol/L. Debido a las interacciones de los fotones con las partículas absorbentes, la fuerza radiante del haz se reduce de P_O a P . La **transmitancia** T de la solución es la fracción de radiación incidente que se transmite en la solución, como se muestra en la siguiente ecuación [Douglas A. Skoog, 2005].

$$T = P/P_O \quad (2.1)$$

La **absorbancia** A de una solución se relaciona con la transmitancia de manera logarítmica, como lo indica la siguiente ecuación.

$$A = -\log(T) = \log(P_O/P) \quad (2.2)$$

Obsérvese que se reduce la transmitancia a medida que aumenta la absorbancia de la solución.

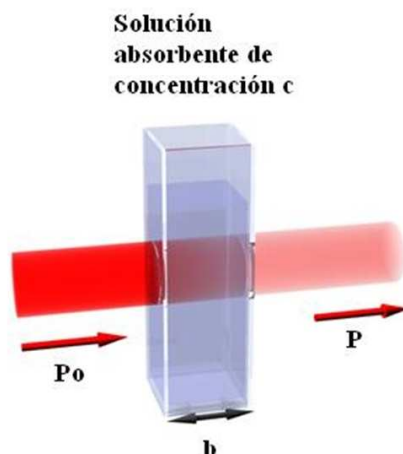


Figura 2.5: Atenuación de un haz de radiación por una solución absorbente.

En la Figura 2.5 la flecha más intensa del haz incidente significa que la energía radiante es mayor que la que transmite la solución. La longitud de trayecto que atraviesa el rayo en la solución absorbente es b y la concentración c [Douglas A. Skoog, 2005].

En la Figura 2.6, se observa que las pérdidas por reflexión son posibles en todos los límites que separan materiales distintos. En este ejemplo, la luz cruza los siguien-

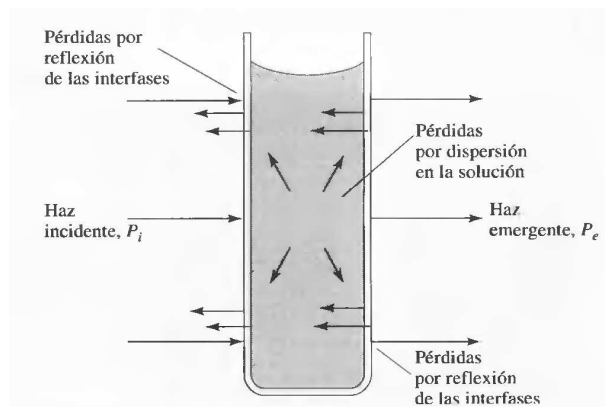


Figura 2.6: Pérdidas por reflexión y dispersión en una solución contenida en una celda de vidrio típica.

tes límites, llamados interfaces: aire-vidrio, vidrio-solución, solución-vidrio y vidrio-aire [Douglas A. Skoog, 2005].

2.7.2. Ley de Beer

Según la ley de Beer, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de la especie absorbente c y a la longitud de trayecto b del medio de absorción, como se expresa en la siguiente ecuación:

$$A = \log(P_O/P) = abc \quad (2.3)$$

Aquí, a es la constante de proporcionalidad llamada **absortividad**. Dado que la absorbancia es una cantidad sin unidades la absortividad debe tener unidades que eliminen a las de b y c .

Cuando se expresa la concentración de la ecuación anterior con moles por litro, y b en centímetros, la constante de proporcionalidad se llama absortividad molar y recibe el símbolo especial ϵ . Así,

$$A = \epsilon bc \quad (2.4)$$

donde ϵ tiene las unidades $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [Douglas A. Skoog, 2005].

2.8. Espectros de absorción

Un espectro de absorción es una gráfica de la absorbancia frente a la longitud de onda, como se ilustra en la figura 2.7. La absorbancia también podría representarse frente al número de onda o frecuencia. Muchos espectrofotómetros de barrido modernos dan directamente estos espectros. En los instrumentos antiguos, a veces se muestra la transmitancia y se producen gráficas de T o $\% T$ frente a la longitud de onda. En

ocasiones se utilizan gráficas con $\log A$ como ordenada. El eje logarítmico origina una pérdida de detalles espectrales, si bien es conveniente para comparar soluciones de concentraciones muy distintas. Una gráfica de la absorptividad molar ϵ como función de la longitud de onda es independiente de la concentración y es característica para cada molécula. Estos espectros se emplean a veces en la identificación o confirmación de un compuesto. El color de la solución se relaciona con su espectro de absorción [Douglas A. Skoog, 2005].

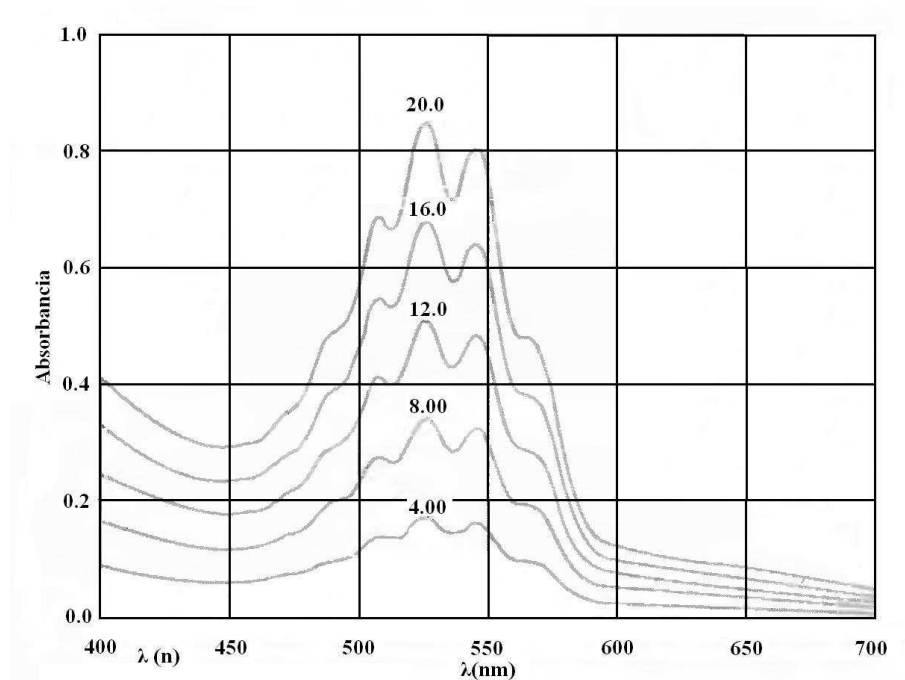


Figura 2.7: Espectros de absorción característicos del permanganato de potasio para cinco concentraciones distintas.

En la Figura 2.7 los números junto a las curvas indican la concentración del manganeso (ppm). La especie absorbente es el ion permanganato, MnO_4^- ; la longitud de trayecto de la celda b es de 1.00 cm. La gráfica de la absorbancia a la longitud de onda máxima de 525 nm frente a la concentración del permanganato es lineal, y por tanto el absorbente obedece a la ley de Beer [Douglas A. Skoog, 2005].

La radiación utilizada para un análisis colorimétrico debe ser el color complementario de la solución del analito. La tabla 2.2 muestra esta relación para algunas regiones del espectro visible [Douglas A. Skoog, 2005].

2.9. Espectroscopía de reflectancia

La espectroscopía de reflectancia estudia la radiación reflejada por la muestra, la cual puede ser especular o difusa.

Tabla 2.2: Espectro visible.

Longitudes de onda	Color luz absorbida	Color transmitido
400-435	Violeta	Amarillo verdoso
435-480	Azul	Amarillo
480-490	Azul verdoso	Anaranjado
490-500	Verde azulado	Rojo
500-560	Verde	Púrpura
560-580	Amarillo verdoso	Violeta
580-595	Amarillo	Azul
595-650	Anaranjado	Azul verdoso
650-750	Rojo	Verde azulado

La reflectancia especular viene descrita por las leyes de fresnel y predomina cuando el material sobre el que se produce la reflexión tiene valores altos de los coeficientes de absorción para la longitud de onda incidente; cuando la penetración de la radiación es muy pequeña en comparación con la longitud de onda y cuando las dimensiones de la superficie reflectante son mucho mayores que la longitud de onda.

La reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones de la superficie como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión (figura 2.8) y predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son débilmente absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda.

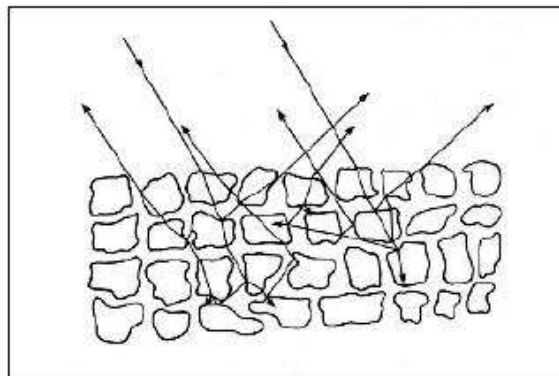


Figura 2.8: Reflectancia difusa en todas direcciones.

Capítulo 3

Etapa experimental

3.1. Diseño experimental

3.1.1. Arreglo óptico para medir transmitancia y absorbancia

Debido a que éste trabajo se basa en la medición de firmas espectrales, fue necesario implementar un banco de caracterización compuesto en su forma más básica por los siguientes componentes:

- Fuente de excitación luminosa del tipo halógeno-tungsteno (del fabricante Ocean Optics)
- Una base con lentes de enfoque para sostener las bases con las muestras
- Una fibra óptica con conectores SMA (P4000-2-VIS-NIR del fabricante Ocean Optics)
- Un filtro óptico para limitar la intensidad de la señal
- Un espectrómetro (USB4000 de Ocean Optics)
- Una computadora personal para adquisición y procesamiento de datos.

El banco de caracterización implementado cuenta con las características siguientes.

- Capacidad para sostener una cubeta de 1 cm²
- Tornillos de bolas émbolos que permiten la colocación precisa de la cubeta
- Bombilla reemplazable de 900 horas
- Ventilador incorporado para enfriar la lámpara
- Lente de colimación de 5 mm de diámetro $f / 2$

- Ranura para filtros
- Fuente de alimentación de 12 VDC y cable de alimentación

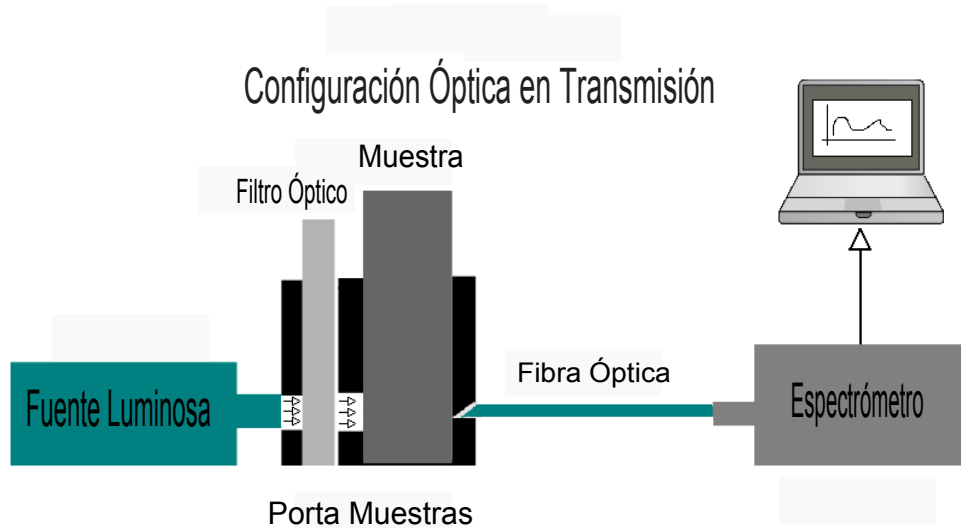


Figura 3.1: Arreglo óptico en transmisión.

En la Figura 3.1, se observa una configuración típica para la captación de firmas espectrales en transmisión.

3.2. Instrumentos de medición

3.2.1. Espectrómetro

Un **espectrómetro** (también llamado espectroscopio o espectrógrafo) es un instrumento óptico que se usa para medir las propiedades de la luz sobre una porción específica del espectro electromagnético. Su utilidad es realizar análisis espectroscópicos para identificar materiales. La variable independiente es, por lo general, la longitud de onda de la luz, que suele expresarse como una fracción de metro, aunque a veces se expresa como una unidad directamente proporcional a la energía del fotón (que tiene una relación recíproca a la longitud de onda).

Un espectrómetro se usa en espectroscopía para producir líneas espectrales y medir sus longitudes de onda e intensidades. Son instrumentos que funcionan en una amplia variedad de longitudes de onda, desde rayos gamma y rayos X hasta el infrarrojo lejano. Si la región de interés está restringida a un rango cercano al espectro visible, el estudio se llama espectrofotometría.

Los espectroscopios se usan a menudo en astronomía y en algunas ramas de la química. Los primeros aparatos de este tipo eran simplemente un prisma con graduaciones que marcaban las longitudes de onda de la luz. Los espectroscopios modernos, como los monocromadores, generalmente usan una rejilla de difracción, una hendidura móvil y una especie de fotodetector, además de estar automatizados y controlados por computadora.

En el diseño del espectroscopio original, a principios del siglo XIX, la luz entraba en una hendidura y una lente colimadora transformaba la luz en un haz delgado de rayos paralelos. La luz pasaba entonces por un prisma (en espectroscopios portátiles, por lo general un prisma Amici) que refractaba el haz de luz en un espectro, debido a que las diferentes longitudes de onda eran refractadas en cantidades diferentes por la dispersión. Esta imagen se veía entonces a través de un tubo con una escala que se transponía sobre la imagen espectral, permitiendo su medida directa.

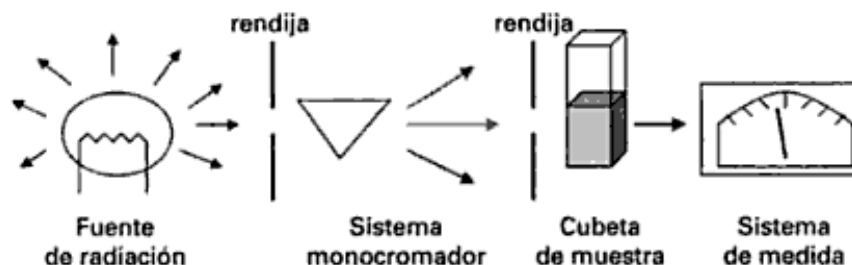


Figura 3.2: Partes básicas de un espectrofotómetro de absorción.

La Figura 3.2 muestra los componentes básicos de un espectrofotómetro de absorción, es decir, de un instrumento diseñado para cuantificar la absorción de radiación ultravioleta o visible por sustancias químicas. Los componentes básicos de un espectrómetro son:

- La fuente, que emite la radiación que posteriormente interactúa con la muestra.
- Un sistema monocromador que permita separar bandas de luz estrechas, ya sea antes o después de la interacción de la luz con la muestra. El monocromador está constituido por lentes, espejos, redes de difracción, prismas de refracción, rendijas etc.
- Un compartimiento para colocar la muestra en celdas o cubetas adecuadas, dependiendo de la región del espectro utilizada. El compartimiento estará colocado de manera que el haz de luz de la fuente atraviese la muestra perpendicularmente.
- Un sistema para la detección de la radiación que ha atravesado la muestra o sistema detector.
- Sistemas electrónicos de amplificación, transformación y comparación de la señal.

- Sistemas de registro de señal o almacenamiento de datos.

[Vilanova Gisbert Eugenio, 2004].

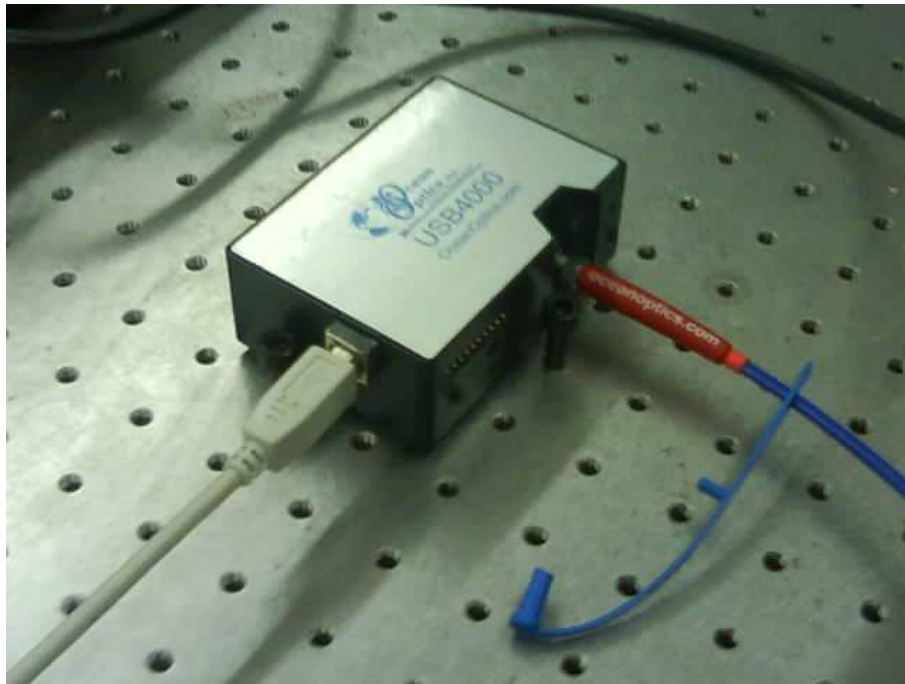


Figura 3.3: Espectrómetro USB4000.

En la Figura 3.3. se observa el espectrómetro portátil USB4000 que fue utilizado durante los experimentos de espectroscopía de este trabajo.

Algunas de las características del espectrómetro USB4000 son:

- Rango del detector: 200-1100 nm
- Sensibilidad: 130 fotones/cuenta a 400 nm; 60 fotones/cuenta a 600 nm
- Ventana UV: sí, UV4
- Conector de fibra óptica: SMA 905 a 0.22 apertura numérica
- Resolución óptica: 0.3-10.0 nm FWHM (grating dependent)
- Interface: USB 2.0 - RS-232

Las aplicaciones del espectrómetro USB4000 son:

- Absorbancia
- Reflexión
- Emisión

3.2.2. Fibra óptica

La fibra óptica es un medio de transmisión empleado habitualmente en redes de datos; se puede describir básicamente como un hilo muy fino de material transparente, vidrio o materiales plásticos, por el que se envían pulsos de luz que representan los datos a transmitir. El haz de luz queda completamente confinado y se propaga por el núcleo de la fibra con un ángulo de reflexión por encima del ángulo límite de reflexión total, el cual se puede calcular a partir de la ley de Snell. La fuente de luz puede ser un láser o un LED.

Las fibras se utilizan ampliamente en telecomunicaciones, ya que permiten enviar gran cantidad de datos a una gran distancia, con velocidades similares a las de radio y/o cable. Son el medio de transmisión por excelencia al ser inmune a las interferencias electromagnéticas, también se utilizan para redes locales, en donde se necesite aprovechar las ventajas de la fibra óptica sobre otros medios de transmisión.

La fibra óptica está compuesta por:

- El núcleo: En sílice, cuarzo fundido o plástico, en el cual se propagan las ondas ópticas. Puede llegar a tener un diámetro de 50 o $62.5\mu\text{m}$ para la fibra multimodo y $9\mu\text{m}$ para la fibra monomodo.
- Forro óptico: Generalmente de los mismos materiales que el núcleo pero con aditivos que confinan las ondas ópticas en el núcleo.
- Revestimiento: Por lo general esta fabricado en plástico y asegura la protección mecánica de la fibra [Casimer DeCusatis and Carolyn J. Sher DeCusatis,]. Ver figura 3.4

Fibra óptica de vidrio: El núcleo y el revestimiento son de vidrio, el cual está hecho de silicio fundido ultrapuro, son las más usadas en la actualidad debido a las características que presenta.

Fibra óptica de plástico: Tanto el núcleo como el revestimiento son de plástico, presentan mayores pérdidas y su ancho de banda es limitado. Comúnmente estas fibras presentan un diámetro de $1000\mu\text{m}$, cuyo núcleo tiene un diámetro de $980\mu\text{m}$. Debido a sus características, esta fibra presenta grandes pérdidas si se utiliza para enlaces de largas distancias, por lo que no se utiliza en esos casos; sin embargo, puede ser muy útil y económica en aplicaciones de pequeña escala. Normalmente se utilizan LED's de 650nm .

La fibra óptica por su índice de refracción y los modos en que se propaga la señal se pueden clasificar como (Ver figura 3.5):

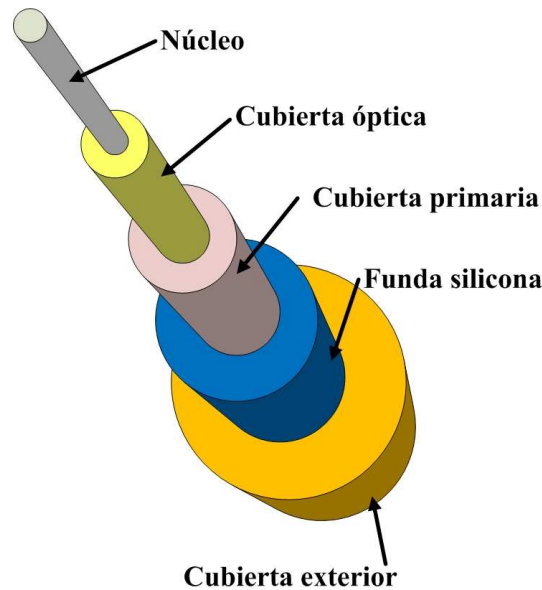


Figura 3.4: Elementos de la fibra.

- Fibra óptica de índice escalonado: En esta la luz se refleja a diferentes trayectorias o modos. La longitud de la trayectoria para diferentes modos es distinta, lo que implica tiempos de desplazamiento mayores o menores dependiendo de la trayectoria seguida por el rayo, así señales que entran al mismo tiempo en la fibra salen en tiempos diferentes. El pulso óptico sufre un ensanchamiento llamado dispersión modal como resultado de los diferentes modos en la fibra, típicamente este tipo de fibras presenta una dispersión modal de 15 a 30ns/km.
- Fibra multimodo de índice gradual: Una forma de reducir la dispersión modal es utilizando fibras de índice gradual “GRIN”. El núcleo de este tipo de fibras está hecho de capas concéntricas de vidrio, cada capa a partir del eje central del núcleo presenta un índice de refracción menor que la anterior, logrando que el rayo se refracte continuamente obteniéndose un patrón casi sinusoidal. Los rayos que viajan en las capas lejanas al eje central del núcleo se desplazan a velocidades mayores que los rayos que viajan en las capas cercanas al eje, como resultado de este fenómeno todos los rayos tienden a llegar al mismo tiempo al final de la fibra, el índice gradual reduce la dispersión modal a 1ns/km o menos. Los diámetros más comunes del núcleo para estas fibras son de 50, 62.5 o 85 μm y para el revestimiento es de 125 μm , comúnmente la más usada es la de 62.5/125 μm .
- Fibra monomodo: Otra forma de reducir la dispersión es utilizar fibras con un núcleo más pequeño para lograr una propagación del rayo en un solo

modo. Los diámetros del núcleo van desde 5 a 10μ y el diámetro del revestimiento es de $125\mu\text{m}$. Las fibras monomodo tienen un ancho de banda de 50 a $100\text{GHz}\cdot\text{km}$, y esta capacidad está limitada por los dispositivos electrónicos y no por la fibra. El punto en el cual la fibra transmite en un solo modo depende de la longitud de onda de la señal y es llamada longitud de onda de corte [Crisp and Elliot, 2005][Grant R. Fowles, 1975].

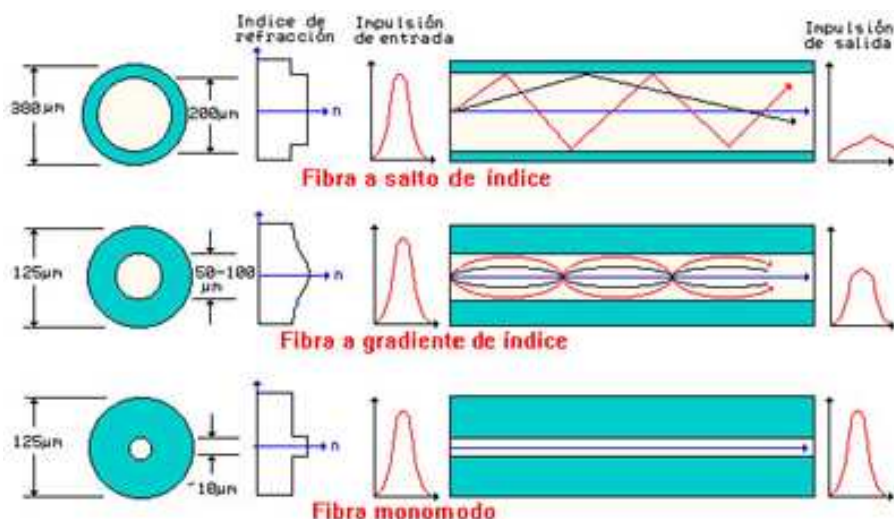


Figura 3.5: Tipos de fibra óptica.

En la Figura 3.6, se observa la fibra P400-2-VIS-NIR la cual fue utilizada durante los experimentos, tiene un rango de longitud de onda de $400-2500\text{ nm}$, el diámetro del núcleo mide $400\mu\text{m}$, poseen conectores estándar SMA 905 y una longitud de 2 metros.

3.2.3. Porta muestras

Una celda o cubeta, es el compartimiento donde se deposita la muestra a analizar. Es conveniente que el compartimiento esté aislado de la luz exterior. Las cubetas donde se depositan las muestras para realizar las medidas han de ser de plástico, vidrio o cuarzo en el caso de espectroscopía de absorción visible y necesariamente de cuarzo en el caso de espectroscopía de absorción ultravioleta. La necesidad del cuarzo en el último caso viene dada por la opacidad del plástico y el vidrio a la radiación ultravioleta. Normalmente las cubetas utilizadas para absorción ultravioleta y visible son siempre de 1 cm de paso de luz. No obstante, si se desean ganar sensibilidad se puede aumentar la longitud del paso óptico.

En el caso de absorción infrarroja las cubetas normalmente son de 1 mm de paso de luz y de cloruro de sodio pulimentado. Las celdas han de ser estrechas para poder medir la transmisión de intensidades medibles de radiación infrarroja [Vilanova Gisbert Eugenio, 2004].



Figura 3.6: Fibra óptica.

Los porta muestras presentan pérdidas en las paredes por reflexión y dispersión como lo muestra la figura 3.7 y pueden ser considerables. Por ejemplo, casi el 8.5% de una haz de luz amarilla se pierde por reflexión a su paso por una celda de vidrio.

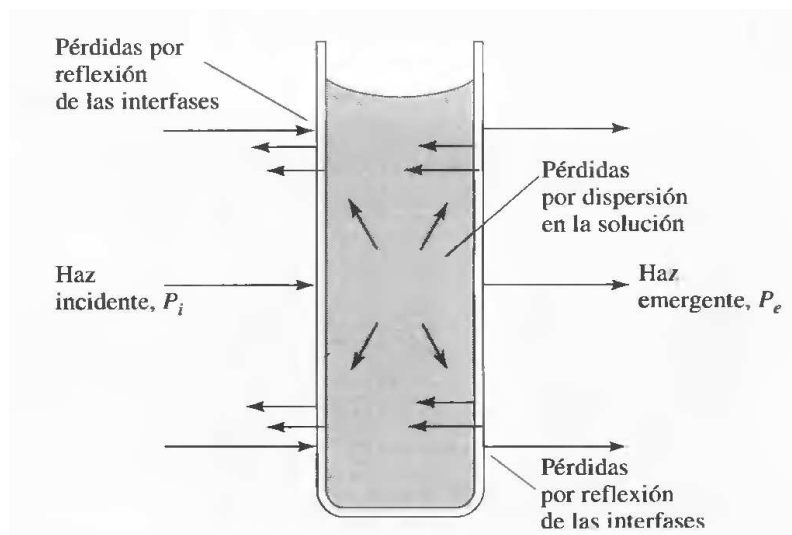


Figura 3.7: Pérdidas por reflexión y dispersión en una solución contenida en una celda de vidrio típica.

En la Figura 3.7, se observan las pérdidas por reflexión, las cuales son posibles

en todos los límites que separan materiales distintos. En este ejemplo, la luz cruza los siguientes límites, llamados interfaces: aire-vidrio, vidrio-solución, solución-vidrio y vidrio-aire [Douglas A. Skoog, 2005].



Figura 3.8: Recipiente para muestra.

Los porta muestras utilizados son recipientes transparentes que encajan perfectamente en una estructura que facilita su manejo a la hora de analizar las muestras. En la Figura 3.8, se observan los recipientes (UV disposable cuvette ultra micro cell) utilizados para la realización de los experimentos, los cuales tienen las siguientes características:

- Rango: 220-900 nm
- Longitud de trayectoria: 10 mm
- Volumen: 1.8 mL

3.2.4. Fuente

La fuente más común para la espectrometría de absorción visible es una lámpara de incandescencia. El filamento suele ser de tungsteno (wolframio) que, cuando se pone a unos 3000 grados centígrados emite un espectro continuo de radiación electromagnética de longitud de onda entre 320 y 750 nm [Vilanova Gisbert Eugenio, 2004].

En la Figura 3.9, se muestra la fuente de iluminación utilizada durante los experimentos de espectroscopía, es una lámpara de halógeno-tungsteno de la marca Ocean Optics, incluye un sistema de montaje integrado, el cual permite asegurar la posición correcta de la muestra al momento de ser iluminada, así como mantener las distancias fuente-muestra, muestra-fibra al momento de rotar las muestras que se analizan, sus características son las siguientes:

- Material de los lentes de colimación: BK 7 de vidrio (360 nm - 2 μ m)

- Diámetro de los lentes de colimación: 5 mm
- Longitud focal: 10 mm
- Terminales de los lentes de colimación: SMA 905
- Ranura para filtros: Acepta filtros de hasta 1 / 4 " (6,35 mm) de espesor
- Material de la base: Aluminio
- Rango espectral: 360 nm - 2 μ m
- Dimensiones: 155.0 mm x 50.0 mm x 53.3 mm (LWH)
- Potencia de entrada: 12 VDC/800 mA
- Potencia de salida: 6.5 Watts
- Tiempo de vida de la bombilla: 900 horas
- Tiempo de estabilización: 30 min.



Figura 3.9: Fotografía de la fuente de iluminación.

En la Figura 3.10. Se muestra el espectro característico de la fuente de luz utilizada durante los experimentos, este espectro se midió bajo condiciones controladas. Se aprecia una respuesta amplia desde los 400 a los 1000 nm cubriendo el rango del espectro visible, también se puede observar que presenta dos picos de intensidad máxima entre los 620 y los 720 nm aproximadamente.

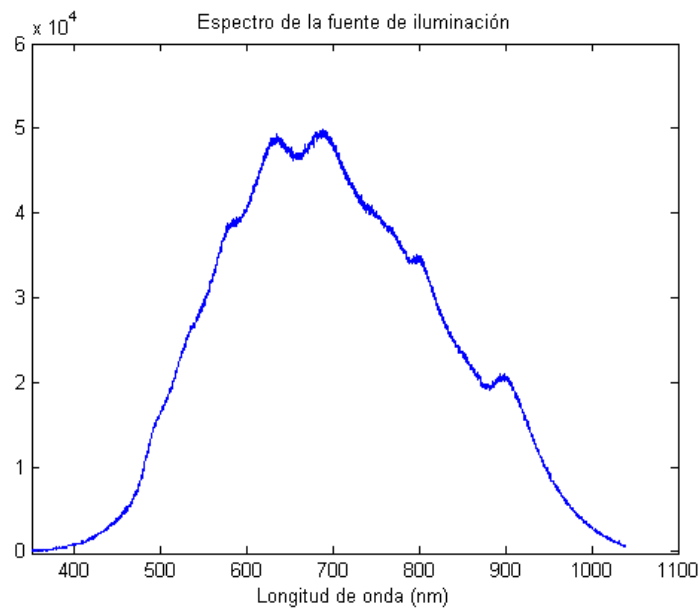


Figura 3.10: Espectro de la fuente de iluminación.

3.2.5. Filtros ópticos

Un filtro óptico es un dispositivo que reduce el intervalo espectral (filtros de banda ancha, de corte y de interferencia) o potencia radiante de la radiación incidente (filtros de atenuación o neutro) en la transmisión de la radiación [Costa, 2005]. El filtro empleado en el experimento atenúa en un factor de 10.

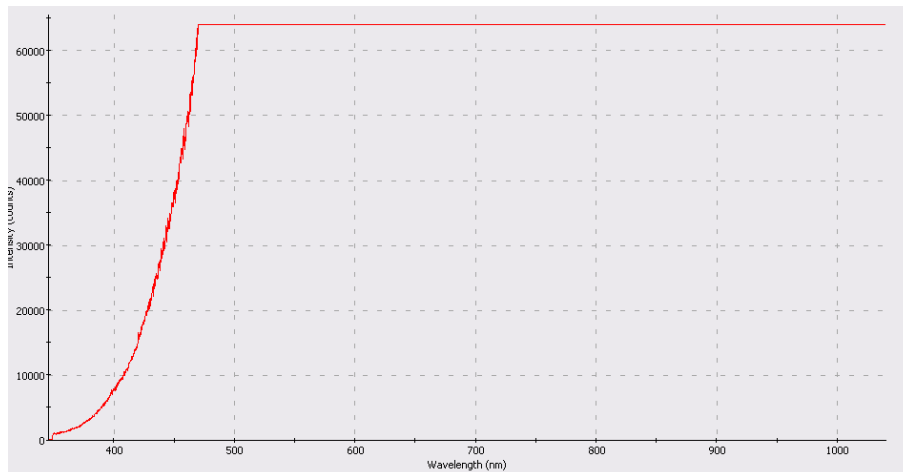


Figura 3.11: Sin filtro óptico.

En la Figura 3.11, se aprecia la saturación que produce la fuente luminosa, debida a que la potencia óptica es mucho mayor al rango de captación manejado por el

espectrómetro USB4000.

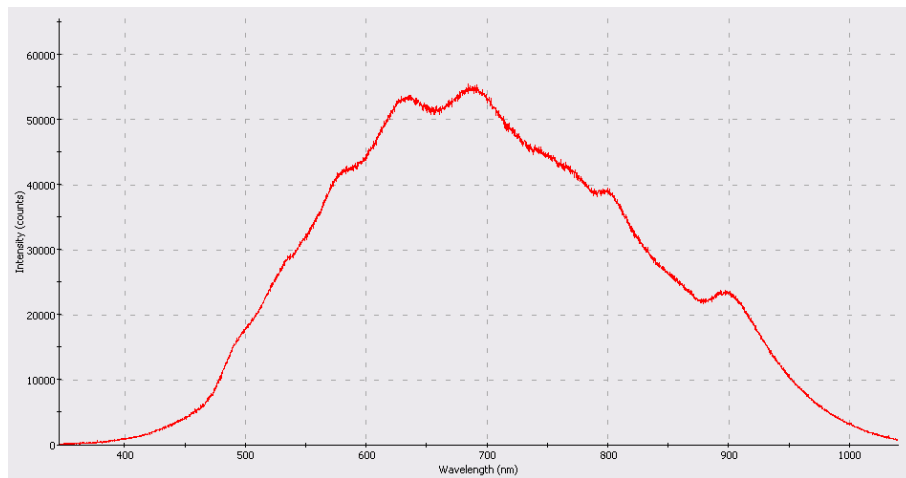


Figura 3.12: Con filtro óptico.

En la Figura 3.12, se observa perfectamente la forma espectral de la fuente luminosa, esto es debido a que se utiliza un filtro óptico para disminuir la potencia óptica de la fuente.

3.3. Caracterización de dispositivos

Para el control de los instrumentos, así como, el procesamiento de los datos de las firmas espectrales analizadas durante los experimentos realizados, se desarrollaron rutinas escritas en Matlab. La técnica para el reconocimiento de las firmas espectrales se basó en el método llamado eigenface, se eligió este método debido a que en él se maneja una base de datos, un análisis de comparación e identificación tal cual como el que se necesita para el proyecto, además el manejar las firmas espectrales en formato de imagen, hace más sencillo su reconocimiento evitando tener problemas con las fluctuaciones en intensidad de la fuente óptica.

En esta sección se describen el programa desarrollado para la detección, los programas comerciales del espectrómetro y la teoría del método de reconocimiento eigenface. Se explica la adaptación del método eigenface, y la correcta utilización del programa.

3.4. Reporte del programa

El banco de caracterización utiliza los datos proporcionados por el espectrómetro y para tal efecto es necesario realizar un “enlace” entre el programa comercial (Spectra-Suite) que controla al espectrómetro y las rutinas de reconocimiento y almacenamiento (en lenguaje Matlab), la secuencia de dicha operación se describe a continuación:

En primer lugar se toman 10 lecturas con el paquete SpectraSuite sobre la muestra en turno, que formará parte de la base de datos y será identificada posteriormente con el programa principal.

En el diagrama de flujo 3.13, se observa como funciona el programa de SpectraSuite primero se define el número de muestras que se va a tomar, se toma lectura de cada una de ellas y se van almacenando los datos en formato de texto *.txt, cuyos archivos posteriormente serán leídos en Matlab para formar la base de datos de cada muestra.

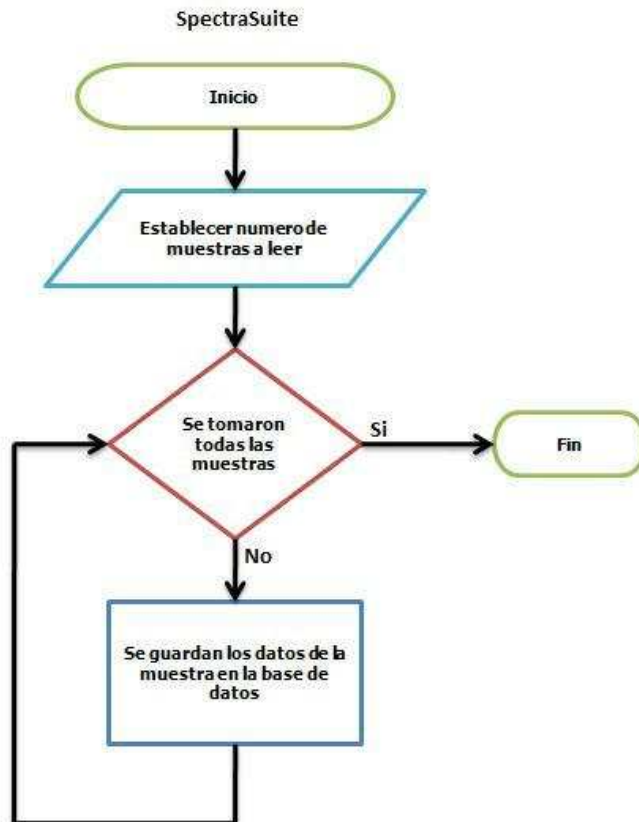


Figura 3.13: Diagrama de flujo para la generación de los archivos *.txt desde SpectraSuite.

En el diagrama de flujo mostrado en la figura 3.14, se puede observar como funciona la parte del programa correspondiente a la creación de la base de datos, en primer lugar se define el número de muestras deseadas, se lee un archivo a la vez y se despliega la gráfica respectiva, para finalmente almacenarla como una imagen en formato *.pgm en la base de datos.

En el diagrama de flujo 3.15, se puede observar como funciona el programa principal, el cual está encargado del reconocimiento de las firmas espectrales de las muestras analizadas por el espectrómetro, es necesario recordar que para el reconocimiento se

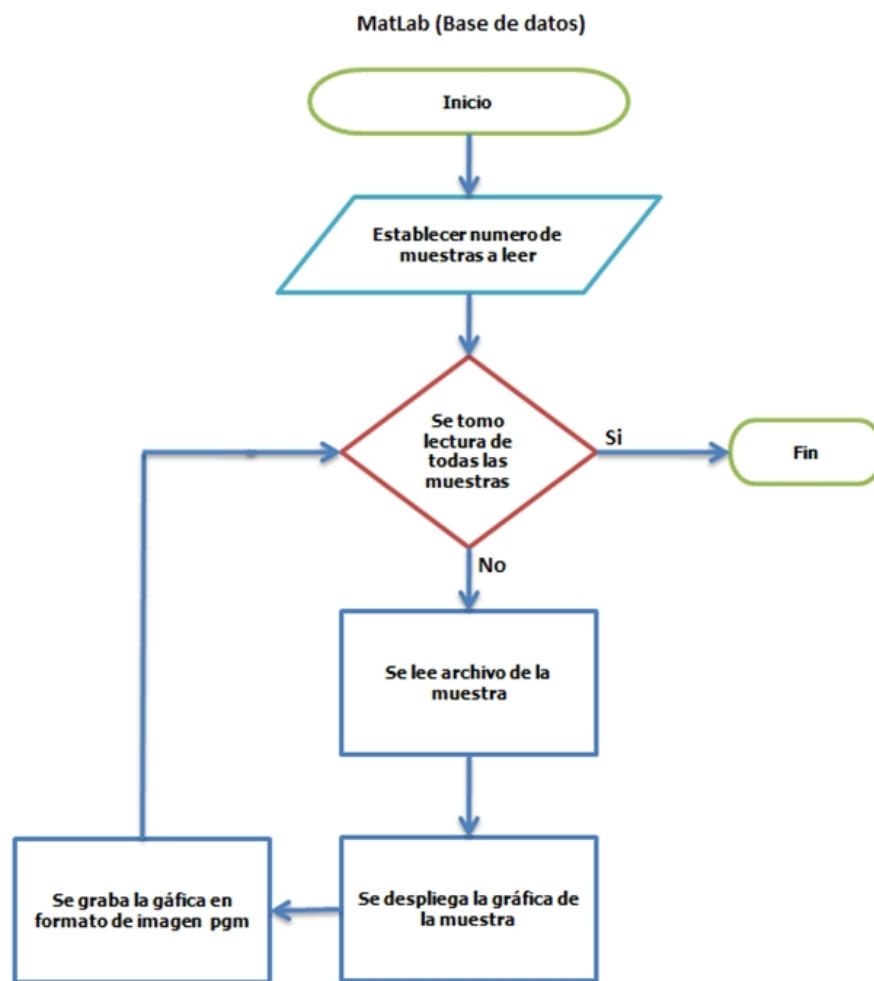


Figura 3.14: Diagrama de flujo para la creación de la base de datos.

utilizan dos programas, el SpectraSuite y Matlab los cuales están sincronizados, es importante decir que en primer lugar se debe especificar el número de muestras que se leerán en el programa de Matlab, posteriormente se recupera la base de datos y por último se procede a reconocer firmas espectrales por medio del programa (todo el procedimiento se controla con la interfaz gráfica del programa), con el primer programa SpectraSuite (ver Figura 3.15 (a)) se lee la firma espectral de la muestra en curso y se genera un archivo *.txt cada cierto tiempo (10 segundos para evitar conflictos entre los programas) correspondiente a la muestra observada y se almacena en la misma carpeta donde se tiene el programa principal de Matlab, con el segundo programa escrito en Matlab lo primero que se realiza es asignar el número de muestras que se van a comparar, y posteriormente cargar la base de datos hecha previamente, después se pregunta si existe el archivo *.txt de la muestra observada por el espectrómetro, de ser así se procede a leer el archivo, desplegar su gráfica, convertirla a formato de imagen pgm,

comparar e identificar si pertenece a la base de datos, desplegar el resultado y por último se van guardando los resultados de cada muestra analizada en otro archivo txt, si el archivo en turno a leer no existe, el programa se queda en espera hasta que dicho archivo sea generado por el programa SpectraSuite, de esta manera se evitan los problemas de sincronización entre los programas, el tiempo recomendado de lectura entre muestra y muestra por el paquete SpectraSuite es de diez segundos. Al finalizar cada prueba se pueden analizar los resultados obtenidos al presionar el botón “analizando firmas”.

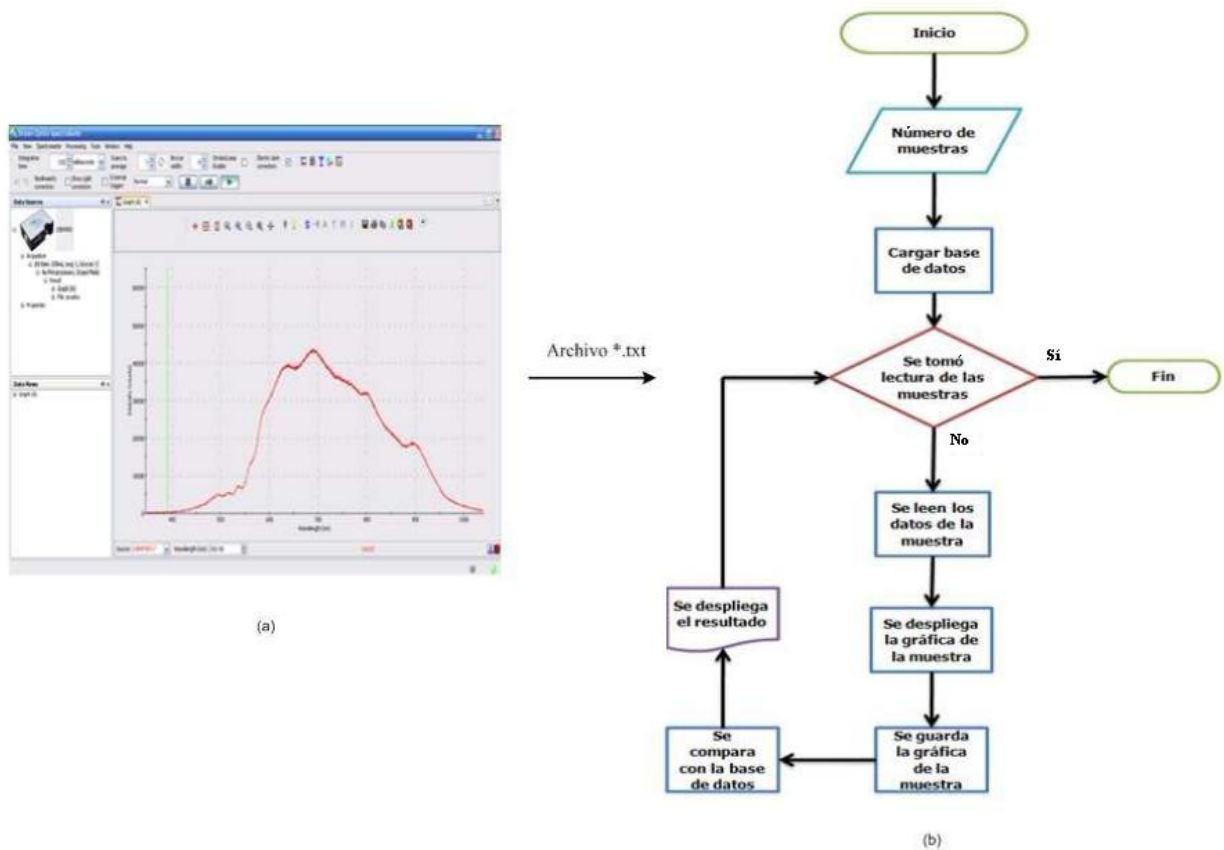


Figura 3.15: Diagrama de flujo del funcionamiento del programa.

En la figura 3.16 se muestra la interfaz principal del programa, lo primero que se hace es cargar la base de datos, posteriormente se indica el número de muestras a las que se le tomará lectura, y después de esto se presiona el botón “detectar firmas”, para que inicie la detección de las firmas, en la parte superior izquierda aparecerán las firmas espectrales de las muestras analizadas en ese momento, en la parte inferior aparecerá la descripción de cada firma, así como, el porcentaje de error en el reconocimiento de la misma. Al finalizar la prueba se puede analizar el resultado de la prueba al presionar el botón “analizando firmas”.

En la figura 3.17 se muestra la interfaz del programa, por medio de la cual se pueden

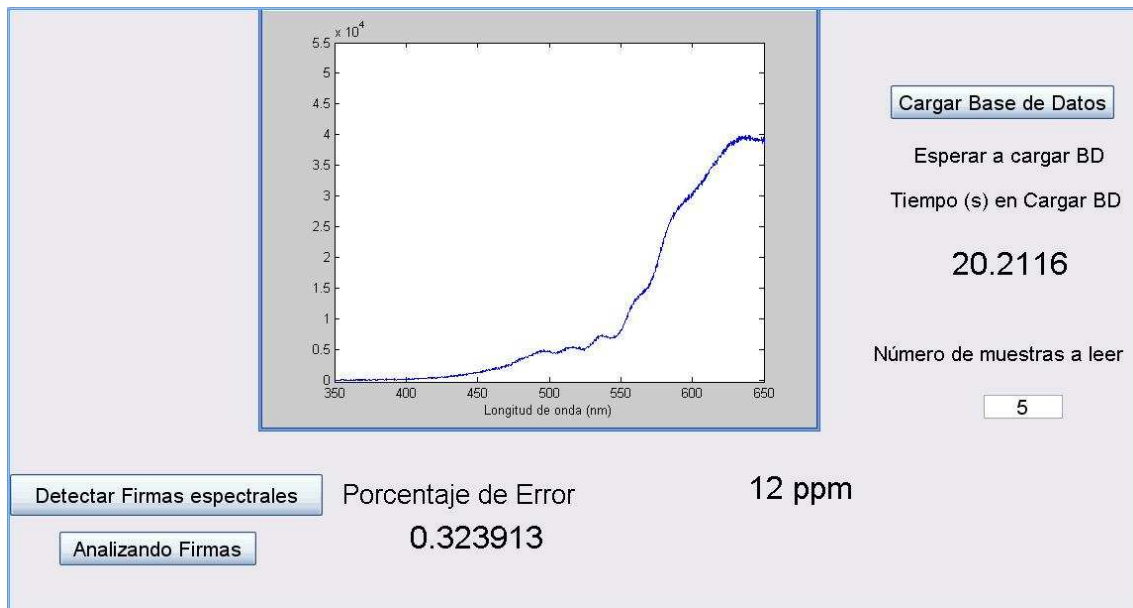


Figura 3.16: Primer interfaz del Programa.

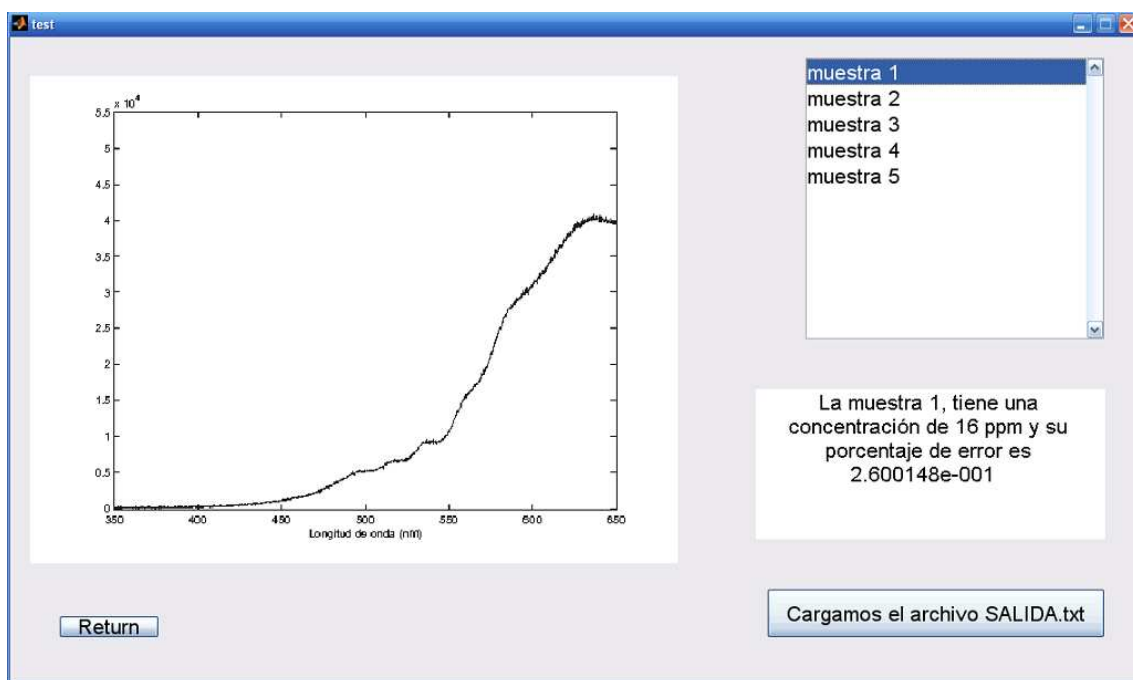


Figura 3.17: Segunda interfaz del Programa.

analizar los resultados obtenidos durante el experimento, es importante en primer lugar cargar el archivo *.txt de nombre salida.txt para el funcionamiento correcto del programa, esto se hace al presionar el botón llamado “cargar el archivo salida.txt”. En el recuadro superior de la derecha se elige el número de muestra que se desea conocer, en

la parte izquierda aparecerá su respectiva firma espectral y a la derecha la descripción del análisis de la misma. Al final del análisis se puede regresar a la interfaz principal al presionar el botón “return”.

3.5. Método eigenface

Los métodos de reconocimientos de rostros basados en el análisis de componentes principales (PCA), extraen la información más relevante contenida en la imagen de un rostro. El método eigenface utiliza el análisis de componentes principales para extraer los vectores principales de la matriz de covarianza de un grupo pequeño de imágenes de rostro, estos vectores principales son llamados eigenface debido a su similitud con imágenes de rostros. El reconocimiento se realiza asignando vectores de importancia a la imágenes de rostros de acuerdo a la contribución que estas tengan para formar el eigenface, las ventajas de este método son su velocidad, simplicidad y capacidad de aprendizaje.

El método de eigenface utiliza el análisis de componentes principales (PCA) para reducir la dimensión de los vectores y encontrar los vectores que mejor toman en cuenta la distribución de las imágenes sin considerar el espacio completo de la imagen.

La idea de utilizar eigenface fue motivada por una técnica desarrollada por Sirovich y Kirby (1987) para representar eficazmente a las fotos de caras mediante un análisis de componentes principales. Argumentaron que una colección de imágenes de la cara puede ser reconstruido mediante el almacenamiento de alrededor de una pequeña colección de las ponderaciones de cada cara y un pequeño conjunto de imágenes estándar.

Plantearon la hipótesis que si una multitud de imágenes de la cara puede ser reconstruida por sumas ponderadas de una pequeña colección de imágenes características, entonces, una forma eficiente de aprender y reconocer las caras podría ser la construcción de los elementos característicos de imágenes de rostros conocidos y reconocer rostros particulares mediante la comparación de los pesos característica necesaria para (aproximadamente) reconstruirlos con los pesos asociados con las personas conocidas [Turk and Pentland, 1991].

Una imagen de la cara $I(x, y)$ está representada por una matriz de valores de intensidad de dos dimensiones N por N , o un vector de dimensión N^2 . Una imagen típica de tamaño de 256 por 256 describe un vector de dimensión 65 536, o, equivalentemente, un punto en el espacio 65 536-dimensional. Un conjunto de imágenes, entonces, se asigna a un conjunto de puntos en este espacio enorme.

Las imágenes de rostros, de forma parecida en la configuración general, no se distribuyen al azar en este gran espacio de imagen y por lo tanto puede ser descrita por un subespacio de dimensiones relativamente bajo. La idea principal del análisis de componentes principales es encontrar los vectores que mejor representan la distribución de imágenes de rostros en el espacio imagen. Estos vectores definen el subespacio de imágenes de rostros, el cual se llama espacio de rostro. Cada vector es de longitud $N * N$, describe una imagen de N por N , y es una combinación lineal de las imágenes rostro

original. Debido a que estos vectores son los vectores propios de la matriz de covarianza correspondiente a las imágenes de la cara original, y porque son como rostros en apariencia, se hace referencia a ellos como eigenface.

El conjunto de imágenes de entrenamiento es $\Gamma_1\Gamma_2\Gamma_3\dots\Gamma_M$. El promedio de rostros de el conjunto es definido mediante $\Psi = 1/M \sum_{n=1}^M \Gamma_n$. Cada cara difiere de la media por el vector $\Phi_i = \Gamma_i - \Psi$. Este conjunto de vectores muy grandes se somete al análisis de componentes principales, el cual busca un conjunto de M vectores ortonormales U_n y sus eigenvalores asociados λ_k que mejor describen la distribución de los datos. Los vectores U_k y escalares λ_k son los eigenvectores y eigenvalores, respectivamente, de la matriz de covarianza.

$$C = 1/M \sum_{n=1}^M \Phi_n \Phi_n^T = AA^T \quad (3.1)$$

Donde la matriz $A = [\Phi_1\Phi_2\dots\Phi_M]$. La matriz C , sin embargo, es N^2 por N^2 , y la determinación de los vectores propios y valores propios N^2 es una tarea insuperable para los tamaños de imagen típica. Es necesario un método computacional factible para encontrar estos eigenvectores. Afortunadamente se pueden determinar los eigenvectores mediante la primera solución de una matriz problema mucho más pequeña de M por M , y teniendo combinaciones lineales de los vectores resultantes.

Con este análisis, los cálculos son muy reducidos, del orden del número de píxeles en las imágenes (N^2) al orden del número de imágenes en el conjunto de entrenamiento (M). En la práctica, el conjunto de entrenamiento de imágenes de rostros será relativamente pequeño ($M \ll N^2$), y los cálculos se vuelven bastante manejables. Los eigenvalores asociados permiten clasificar los eigenvectores de acuerdo a su utilidad en la caracterización de la variación entre las imágenes [Turk and Pentland, 1991].

Capítulo 4

Pruebas y resultados

En este capítulo se presentan las pruebas realizadas y resultados obtenidos en la caracterización de compuestos químicos. También se indica el funcionamiento del sistema de adquisición de firmas espectrales completo, así como los resultados obtenidos con el algoritmo de detección basado en el método eigenface.

4.1. Preparación de muestras

Se prepararon en laboratorio soluciones del compuesto químico permanganato de potasio con el fin de realizar medidas en transmitancia y absorbancia del mismo. Se eligió el permanganato de potasio por contener dos nutrientes esenciales (Potasio y Manganeso) necesarios para el adecuado desarrollo de las plantas.

Las muestras se prepararon utilizando agua desionizada y permanganato de potasio, las concentraciones obtenidas fueron 20 ppm (partes por millon), 16 ppm, 12 ppm, 8 ppm y 4 ppm, el procedimiento y el material utilizado se describen a continuación.

4.1.1. Material utilizado

El material utilizado durante la preparación de las soluciones de permanganato de potasio fue el siguiente:

- Matraz de Erlenmeyer
- Matraz de aforación
- Pipeta
- Pizeta
- Crisol
- Balanza

- Vaso de precipitado
- Permanganato de potasio
- Agua desionizada



Figura 4.1: Matraz de Erlenmeyer.

El matraz de Erlenmeyer es una vasija o recipiente de vidrio (ver Figura 4.1) de diversas formas que se emplea en el laboratorio para calentar líquidos cuando hay peligro de pérdida por vaporización, o para titular (valorar) en el análisis cuantitativo [Jaramillo, 2010].



Figura 4.2: Matraz de aforación.

Un matraz aforado como el mostrado en la Figura 4.2, es un recipiente que está calibrado para contener un volumen determinado de disolución cuando se llena hasta la línea grabada en el cuello. Se fabrican con capacidades de entre 5ml y 5l [Quintanilla, 2007].

La pipeta (ver Figura 4.3), es un tubo de vidrio calibrado para transferir volúmenes conocidos de líquido de un recipiente a otro [Quintanilla, 2007].



Figura 4.3: Pipeta.



Figura 4.4: Pizeta.

La pizeta (Figura 4.4), es un frasco de vidrio o de plástico que se llena con agua destilada y es utilizado generalmente para la limpieza [Jaramillo, 2010].



Figura 4.5: Crisol.

El crisol (Figura 4.5), es un recipiente que se utiliza para convertir un precipitado en una forma adecuada para su pesada, ya que mantienen su masa constante [Quintanilla, 2007].



Figura 4.6: Balanza granataria.

En la preparación de las soluciones se utilizó una balanza granataria como la mostrada en la Figura 4.6, una balanza granataria, es una balanza menos exacta y con menor sensibilidad que una balanza analítica. Sin embargo, tienen como ventaja el ser más resistentes y tener una mayor capacidad. Estas balanzas pueden llegar a tener capacidades de hasta 25000g con una sensibilidad de $\pm 0.05\text{g}$ [Quintanilla, 2007].



Figura 4.7: Vaso de precipitado.

El vaso de precipitado (Figura 4.7), es un material de laboratorio, de vidrio, que se usan como recipientes y también para obtener precipitados [Jaramillo, 2010].

4.1.2. Procedimiento

El primer paso en la preparación de las muestras, es la limpieza del equipo químico que se va a utilizar. El procedimiento de limpieza es el siguiente: se lava con agua y jabón el material, se enjuaga con agua de la llave, para posteriormente enjuagar con agua desionizada y secar. La limpieza es un factor clave para obtener soluciones precisas.

Una vez limpio el material que se va a utilizar en la preparación de las muestras, el siguiente paso es calcular las concentraciones deseadas, para lo cual se utiliza la ecuación 4.1.

$$\text{concentracion} = \frac{\text{soluto}(\text{Permanganato})}{\text{disolvente}(\text{Agua})} \quad (4.1)$$

Las soluciones elaboradas fueron: 20 ppm, 16 ppm, 12 ppm, 8 ppm y 4 ppm. Un ppm tiene las siguientes unidades mg/l , a continuación se muestran unas conversiones para facilitar la elaboración de las soluciones deseadas.

$$1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg/l} = 1 \text{ (mg/l)} * (\text{g}/1000\text{mg}) * (1/1000\text{ml}) = 0.000001 \text{ g /ml}$$

En el laboratorio se trabaja con unidades de g/ml

Primero se pesaron 0.05g de permanganato de potasio con la balanza granataria, para esto se peso primero el crisol (cuyo peso fue de 9.15g), de tal forma que para obtener los 0.05g de permanganato de potasio se selecciona en la balanza el peso de 9.20g (para despreciar el peso del crisol), se llena el crisol con permanganato de potasio, hasta que la balanza se encuentre en equilibrio, lo cual indica que se tiene la cantidad de 0.05g.

Una vez pesados los 0.05g se llena el matraz de aforación de 500ml con agua desionizada. Para medir el volumen de algún líquido se realiza el siguiente procedimiento: la lectura del volumen de líquidos en instrumentos como el matraz de aforación se realiza con la base del menisco o curvatura cóncava hacia abajo que forma la superficie del líquido como se aprecia en la Figura 4.8. Para efectuar la lectura, el ojo debe de mirar perpendicularmente a la base del menisco, con los instrumentos en posición vertical, o apoyados sobre una superficie horizontal, para disminuir los llamados errores de paralaje [Gerley, 2007].

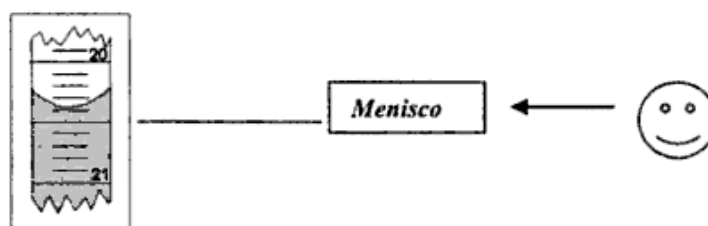


Figura 4.8: Referencia para lectura en volúmenes de líquidos.

Una vez que se obtiene medio litro de agua desionizada se procede a mezclar con los 0.05g, la solución toma un color rosado, para diluir bien el permanganato es necesario calentar un poco la solución, esto se hace con una estufa de calentamiento eléctrica. De esta manera se obtuvo la solución “Stock” 1.

De la solución “Stock” (solución a partir de la cual se puede hacer una disolución), se diluyeron 0.05 gr en 500 ml:

$$0.05\text{g} / 500\text{ml} = 0.0001 \text{ g/ml (Stock 1)}$$

Posteriormente se toman 4 ml de la solución Stock 1 y se diluye en 100 ml de agua desionizada contenidos en un matraz de Erlenmeyer, de donde se obtiene 0.000004 g/ml

= 4 ppm. Para tomar los 4 ml se utiliza una pipeta, la cual permite hacer mediciones precisas de volúmenes pequeños de líquidos. En la preparación de 8 ppm se diluyen 8 ml del Stock 1 en 100 ml y se repite el mismo procedimiento para la obtención de las soluciones de 12 ppm, 16 ppm y 20 ppm.



Figura 4.9: Muestras de permanganato.

En la Figura 4.9, se aprecian las soluciones de permanganato de potasio elaboradas en el laboratorio, de izquierda a derecha se tienen las muestras con concentraciones de 20ppm, 16ppm, 12ppm, 8ppm y 4ppm. Se aprecia como la intensidad del color de las soluciones va disminuyendo a medida que el nivel de concentración del permanganato de potasio se reduce, es importante notar que la intensidad entre muestras contiguas (de 20ppm a 16ppm) resulta difícil de apreciar a simple vista.

4.1.3. Análisis espectral del permanganato de potasio

El análisis espectral del permanganato de potasio se realizó utilizando la configuración mostrada en la Figura 3.1, con este arreglo óptico es posible realizar mediciones en transmitancia y absorbancia. La configuración óptica consta de una fuente óptica, la cual esta sujeta a una estructura que permite mantener fija la posición de la fuente óptica evitando así cambios en intensidad de la luz al momento de iluminar las muestras, la estructura también permite fijar el porta muestras en una determinada posición utilizando para ello un pequeño tornillo, una rendija para la utilización de filtros ópticos, y un conector de tipo SMA 905 para conectar la fibra óptica encargada de captar la luz que atraviesa la muestra, en el otro extremo de la fibra se conecta al espectrómetro utilizando también conectores de tipo SMA 905, los datos proporcionados

por el espectrómetro son procesados en una computadora portátil, la conexión entre la computadora y el espectrómetro se realiza a través de un cable de USB.

La luz de la fuente óptica (lámpara de halógeno tungsteno), cuyo espectro se puede apreciar en la Figura 4.10, pasa primero a través de un filtro óptico el cual es utilizado para disminuir la intensidad de la luz empleada, este filtro es empleado debido a que la intensidad de la luz de la fuente sobrepasa los niveles de detección del espectrómetro utilizado, haciendo imposible tomar lecturas correctas de las firmas espectrales detectadas. Una vez que la luz traspasa el filtro óptico, ahora pasa a través de la muestra, la cual está contenida dentro de una cubeta transparente de plástico, la luz que atraviesa la muestra es recogida por una fibra óptica (P400-2-VIS-NIR), esta a su vez direcciona la luz hacia el espectrómetro (USB4000), el cual está conectado por medio de un cable USB a una computadora para realizar el análisis de las muestras utilizando los paquetes computacionales SpectrSuite y Matlab.

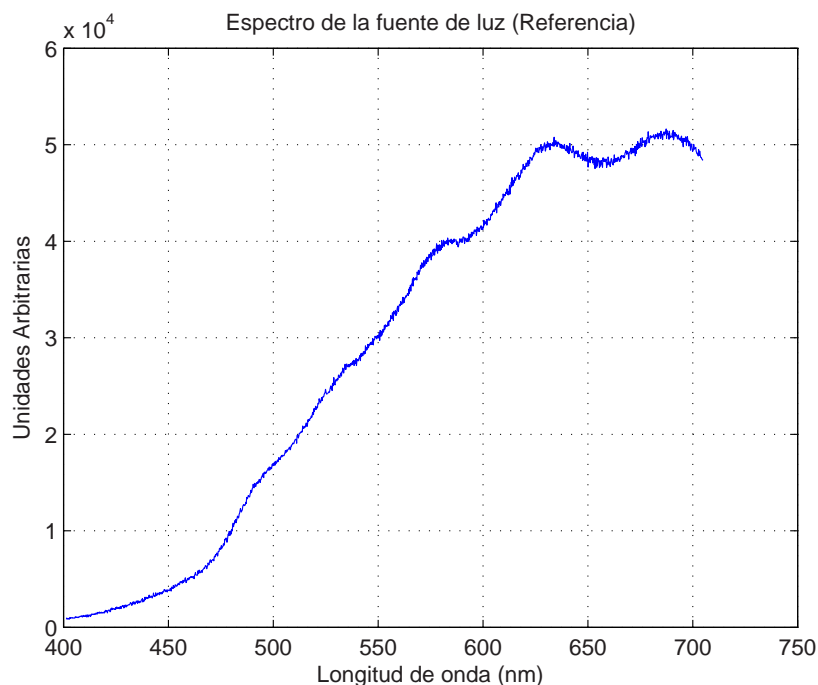


Figura 4.10: Espectro de la fuente óptica.

En la Figura 4.10, se aprecia el espectro de la fuente óptica que se utilizó como referencia para el análisis de las firmas espectrales detectadas durante el experimento, este espectro se obtiene al hacer pasar la luz a través de la cubeta sin muestra. El rango utilizado va desde los 400nm a los 700nm aproximadamente, rango correspondiente al espectro de luz blanca o visible, se limita a este rango las mediciones para comparar los resultados obtenidos con la referencia disponible.

En la Figura 4.11, se muestran las gráficas de las firmas espectrales del permanganato de potasio analizadas en la configuración de transmisión, obtenidas durante el experi-

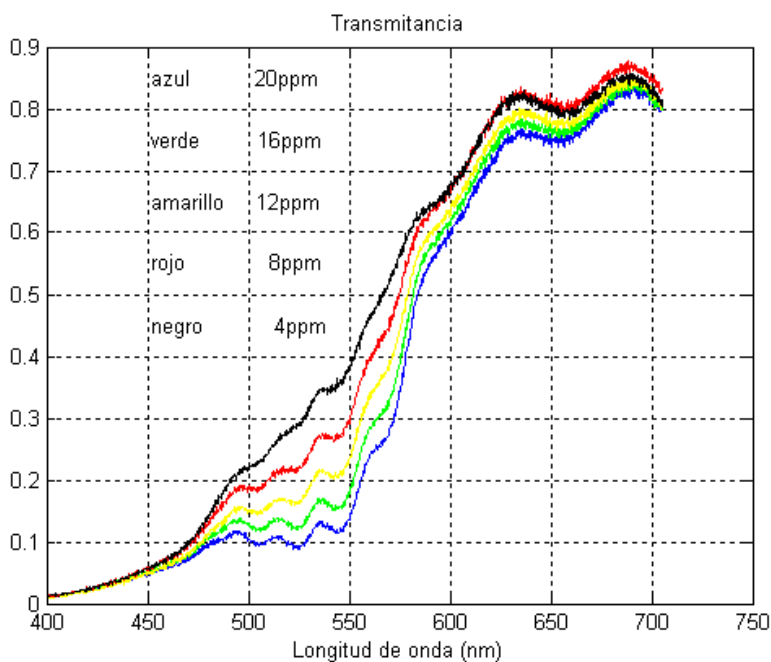


Figura 4.11: Transmitancia de las firmas espectrales obtenidas durante el experimento.

mento, las cuales fueron calculadas con ayuda de la ecuación 2.1, descrita anteriormente en el capítulo 2. Se aprecia en el rango de los 500nm a los 550nm aproximadamente un cambio abrupto en los espectros analizados en comparación con el espectro de referencia, el cual va aumentando conforme aumenta la concentración del permanganato de potasio, siendo el espectro de 4ppm el que sufre el cambio menos pronunciado y el espectro de 20ppm el que tiene el mayor cambio del espectro con respecto a la firma espectral de referencia.

En la Figura 4.12, se observa el análisis en absorción de las firmas espectrales registradas durante el experimento, estas gráficas fueron obtenidas con ayuda de la ecuación 2.2, descrita en el capítulo 2. Se observa que la mayor absorción ocurre en la firma espectral correspondiente a la muestra de 20ppm y que el nivel de absorción va disminuyendo conforme disminuye la concentración del permanganato de potasio en las muestras. Se aprecia claramente que el mayor pico de absorción se tiene a los 525nm aproximadamente.

En la Figura 4.13, se observa el espectro de absorción de la cubeta que contuvo las muestras durante el experimento. Se observa que de los 400nm a los 500nm la absorción del material que compone la cubeta es muy fuerte, y aumenta conforme se acerca a la región del UV, esta contribución del espectro de absorción de la cubeta se hace notable en los espectros de absorción calculados durante el experimento y es el motivo por el cual los espectros calculados (ver Figura 4.12) y los espectros del libro *Fundamentos de Química Analítica* ver Figura 4.14, se comportan de manera diferente de los 500nm de

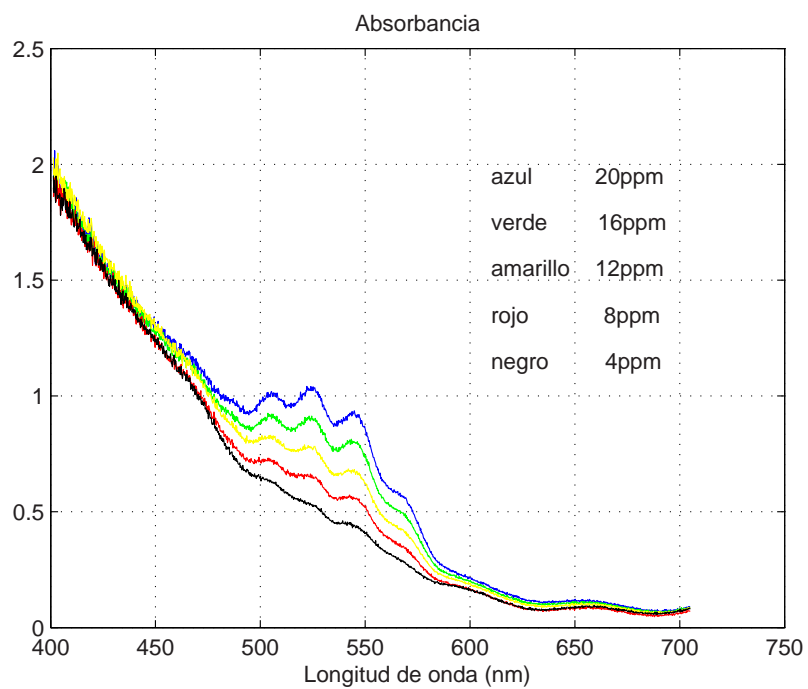


Figura 4.12: Absorbancia de las firmas espectrales obtenidas durante el experimento.

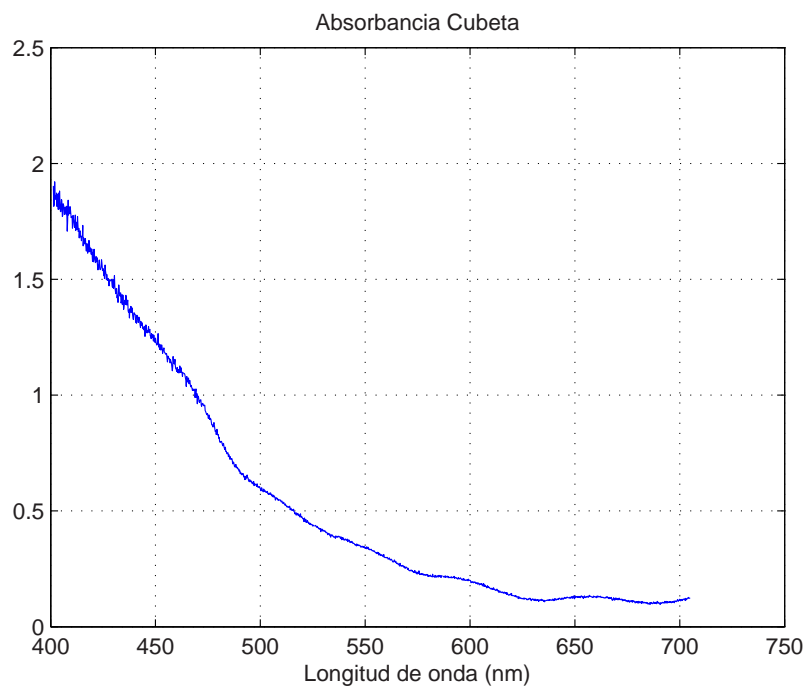


Figura 4.13: Espectro de absorción de la cubeta.

longitud de onda hacia la región de UV.

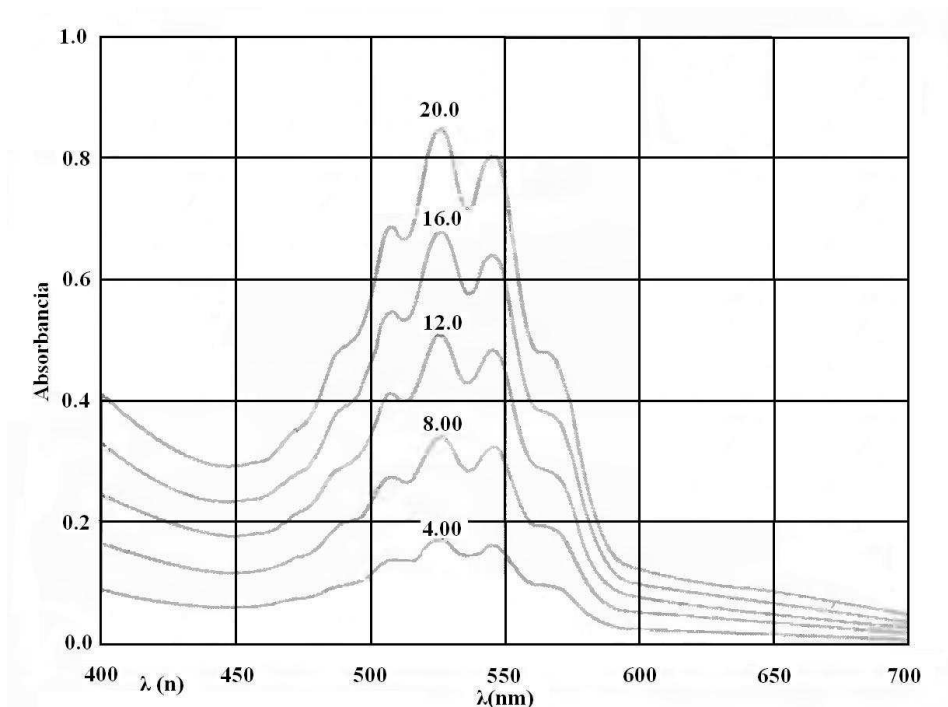


Figura 4.14: Absorbancia de firmas espectrales utilizadas como referencia.

En la Figura 4.14, se aprecian los espectros de absorción del permanganato de potasio extraídos del libro *Fundamentos de Química Analítica* [Douglas A. Skoog, 2005]. Los números junto a las curvas indican la concentración del manganeso (ppm). La especie absorbente es el ion permanganato, MnO_4^- ; la longitud de trayecto de la celda b es de 1.00cm. La gráfica de la absorbancia a la longitud de onda máxima de 525nm frente a la concentración del permanganato es lineal, y por tanto el absorbente obedece a la ley de Beer [Douglas A. Skoog, 2005].

Es importante analizar las firmas espectrales de la Figura 4.14, ya que sirven como referencia para comparar los espectros de absorción obtenidos durante el experimento con las firmas espectrales obtenidas en el libro, el mayor pico de absorción en ambos casos se obtiene en los 525nm aproximadamente, el comportamiento de los espectros de absorción de la Figura 4.12 y de la Figura 4.14 son muy parecidos de los 500nm en adelante, de los 400nm a los 500nm el comportamiento es similar pero la absorción de radiación UV en el material de la cubeta enmascara el comportamiento esperado.

En la Figura 4.15, se observan los espectros de absorción obtenidos, una vez que se les restó el efecto de absorción de la cubeta. Comparando los espectros de la figura 4.14 con los que se extraen del libro *Fundamentos de Química Analítica* se aprecia una gran semejanza en ambos en el rango de los 450nm en adelante. La similitud de los resultados garantiza la correcta elaboración del experimento, y hace notar el ruido que provoca el efecto de la cubeta en los espectros analizados.

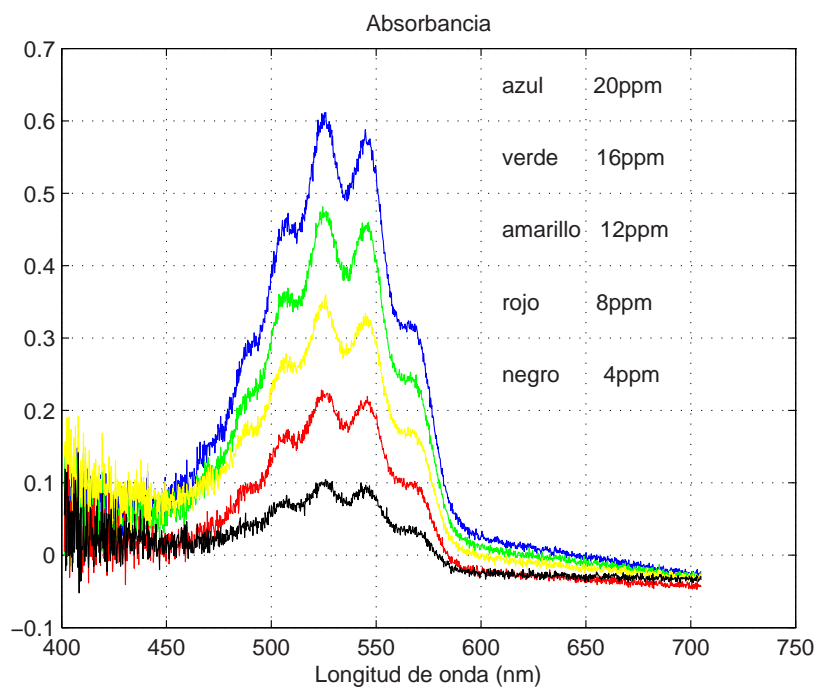


Figura 4.15: Absorbancia sin el efecto de la cubeta.

4.1.4. Reconocimiento de firmas espectrales de permanganato de potasio

El reconocimiento de de las firmas espectrales se realizó utilizando el software SpectraSuite (software propio del espectrómetro) y Matlab. Con el software SpectraSuite se captura la información de la firma espectral obtenida por el espectrómetro y se almacena en un archivo *.txt. Con el software Matlab se realiza el análisis de las firmas espectrales, el archivo *.txt generado con SpectraSuite es recuperado con ayuda de rutinas de Matlab. Para desplegar la firma espectral en el ambiente Matlab, es necesario guardar la firma espectral en la PC, para posteriormente compararla con la base de datos previamente cargada y desplegar la descripción de la firma espectral analizada.

En la Figura 4.16, se aprecia la primera interfaz del programa desarrollado en Matlab para el procesado y reconocimiento de las firmas espectrales. Se puede observar la firma espectral obtenida instantes previos con ayuda del espectrómetro, así como, un análisis rápido de la misma, el cual indica en este caso la concentración de permanganato de potasio de la muestra observada y el porcentaje de error en el reconocimiento de la misma. La descripción de los botones de la interfaz se muestra a continuación:

Cargar base de datos.- Ejecuta la rutina que carga la base de datos de firmas espectrales elaborado previamente.

Detectar firmas espectrales.- Ejecuta la rutina que adquiere las firmas espectrales

desde el espectrómetro.

Analizando firmas.- Ejecuta la rutina que despliega los resultados con detalle.

Cabe mencionar que se agregó un campo (número de muestras a leer) para indicar la cantidad de muestras que se desea analizar.

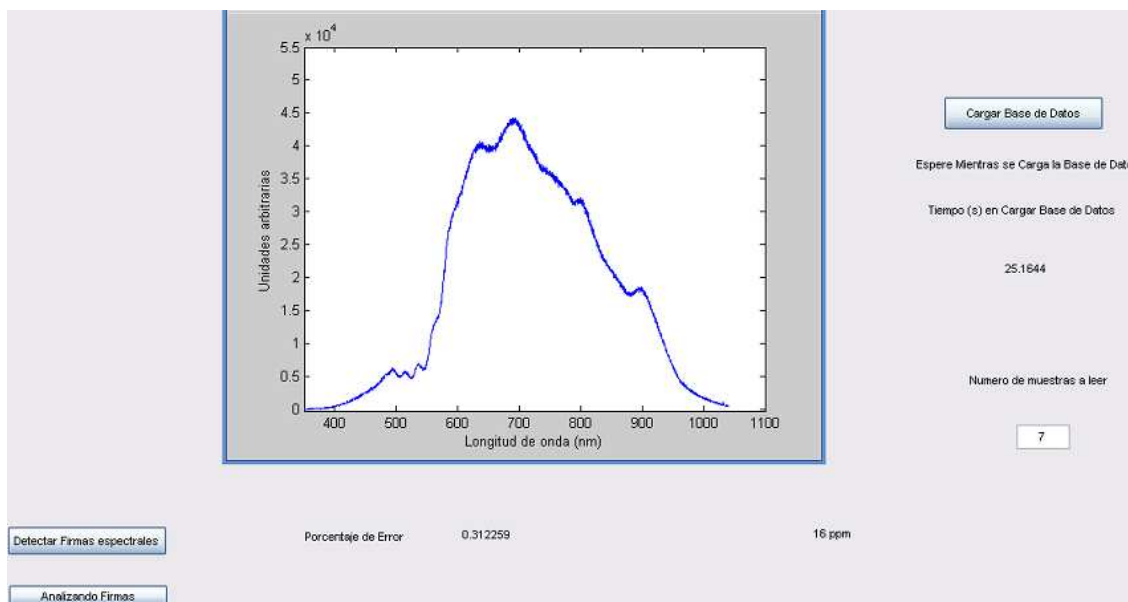


Figura 4.16: Interfaz utilizada para procesar y reconocer firmas espectrales.

En la Figura 4.17, se observa la segunda interfaz del programa utilizado para analizar de manera detallada las firmas espectrales observadas durante el experimento.

En la segunda interfaz gráfica de usuario se pueden observar los botones descritos a continuación:

Cargar el archivo salida.txt.- Este botón debe presionarse en primer lugar para cargar el archivo indicado, ya que allí se almacena la información de las firmas espectrales recién adquiridas y que posteriormente son analizadas, la selección del archivo salida.txt se realiza con ayuda de una ventana que muestra los archivos disponibles.

Return Este botón permite regresar a la interfaz inicial.

Después de cargar el archivo de salida txt, aparece un menu indicando todas las muestras que se observaron durante el experimento, al seleccionar cada una de las muestras, aparece la descripción de la firma espectral correspondiente a esa muestra, indicando el porcentaje de error en el reconocimiento de la misma e indicando la concentración de permanganato de potasio de dicha muestra. También aparece la gráfica

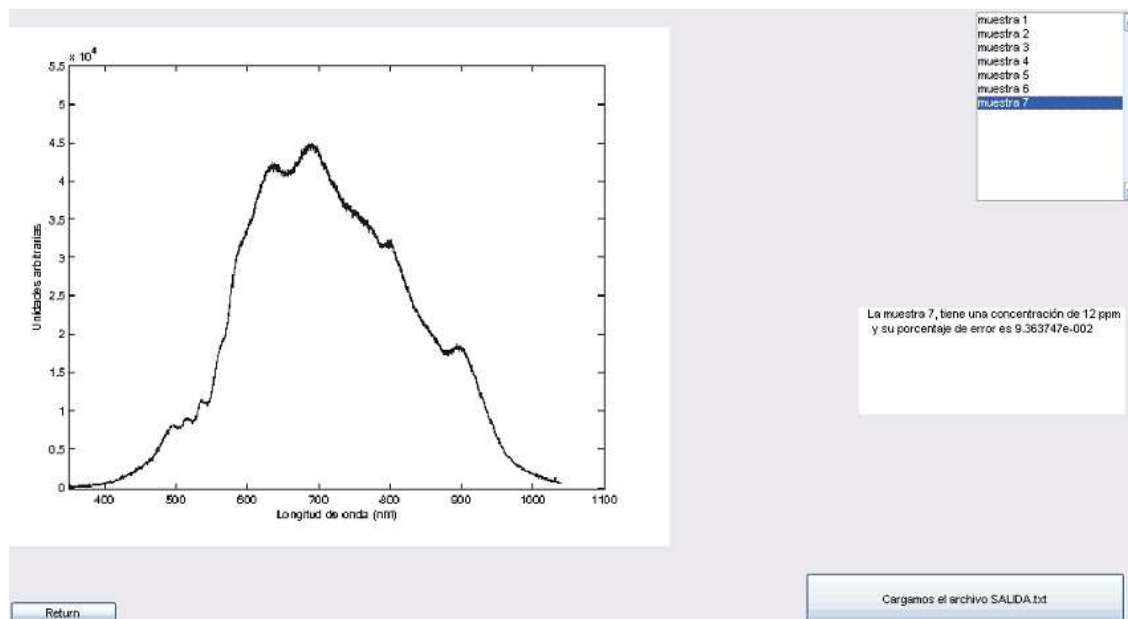


Figura 4.17: Interfaz del programa utilizada para análisis detallado.

de la firma espectral correspondiente a la muestra seleccionada, para poder analizarla con mayor detenimiento.

El programa de reconocimiento de firmas espectrales registro valores de error inferiores al 1 % en cada una de las firmas espectrales de permanganato de potasio analizadas durante el experimento. Es importante mencionar que la identificación de las firmas espectrales se realiza en tiempo real, es decir se pone la muestra de permanganato de potasio en posición para obtener su firma espectral, se toma la firma espectral y se realiza su análisis inmediatamente y así sucesivamente con cada muestra que se desea analizar.

De los resultados obtenidos en el experimento permanganato de potasio, se puede concluir que el grado de absorción aumenta conforme se va incrementando la concentración del permanganato de potasio, obedeciendo así la ley de Beer Lambert la cual expresa que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de la especie absorbente c y a la longitud de trayecto b del medio de absorción, obedeciendo entonces a la ecuación B.3, mencionada en el capítulo 2.

4.2. Purificación de agua

Uno de los primeros experimentos realizados para probar el sistema de reconocimiento fue la caracterización del filtrado de agua sucia.

El agua sucia consistía en una mezcla preparada con: agua potable, tierra y aceite de cocina. Esta mezcla se hizo pasar a través de 3 etapas de filtraje que consistían en grava, arena y carbón activo, con el fin de purificar la misma. A lo largo del experimento

se fueron tomando las firmas espectrales del agua sucia y de cada una de las etapas siguientes.

- Primera etapa.- La mezcla pasa a través de la grava
- Segunda etapa.- La mezcla se hace pasar a través de arena una vez que atravesó la etapa de grava
- Tercera etapa.- La mezcla pasa a través del carbón activo, una vez que paso por las etapas de grava y arena



Figura 4.18: Esquema de las etapas de purificación del agua.

En la Figura 4.18, se aprecia la representación gráfica del filtro utilizado. Las firmas espectrales coleccionadas del experimento fueron analizadas y procesadas con el programa de identificación desarrollado en Matlab además de la ayuda del software propietario del espectrómetro SpectraSuite. El procedimiento del experimento realizado se puede observar en el diagrama de flujo de la Figura 4.20.

El filtro empleado para la purificación de agua en el experimento realizado se puede ver en la figura 4.19, las etapas del filtro son grava, arena y carbon activo y se aprecian en ese orden de arriba hacia abajo, además en la parte inferior cuenta con un recipiente para contener el agua limpia una vez que ha sido purificada.

En la figura 4.20 se muestra el diagrama de flujo del procedimiento para la realización del experimento de purificación de agua:

- Preparación de la muestra



Figura 4.19: Filtro para la purificación de agua.

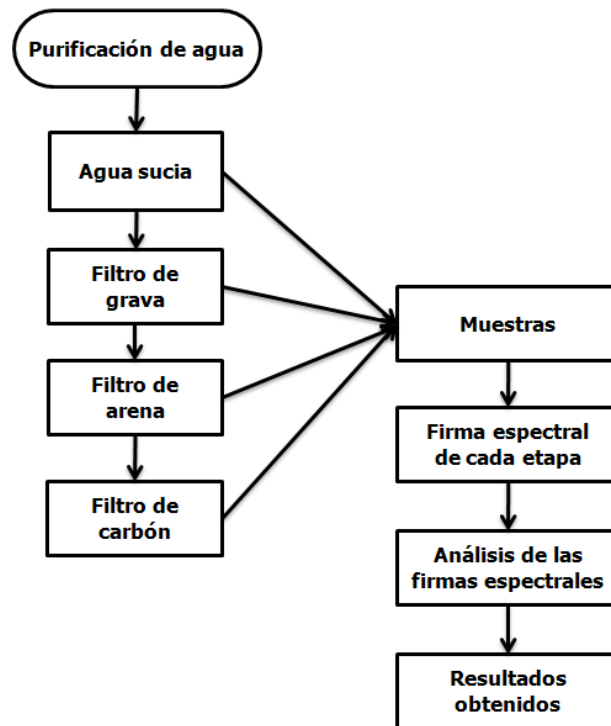


Figura 4.20: Diagrama de flujo.

- Someter la mezcla a las 3 etapas de filtrado
- Toma de muestras de cada etapa
- Adquisición de la firma espectral de cada muestra
- Análisis, identificación y despliegue de resultados obtenidos

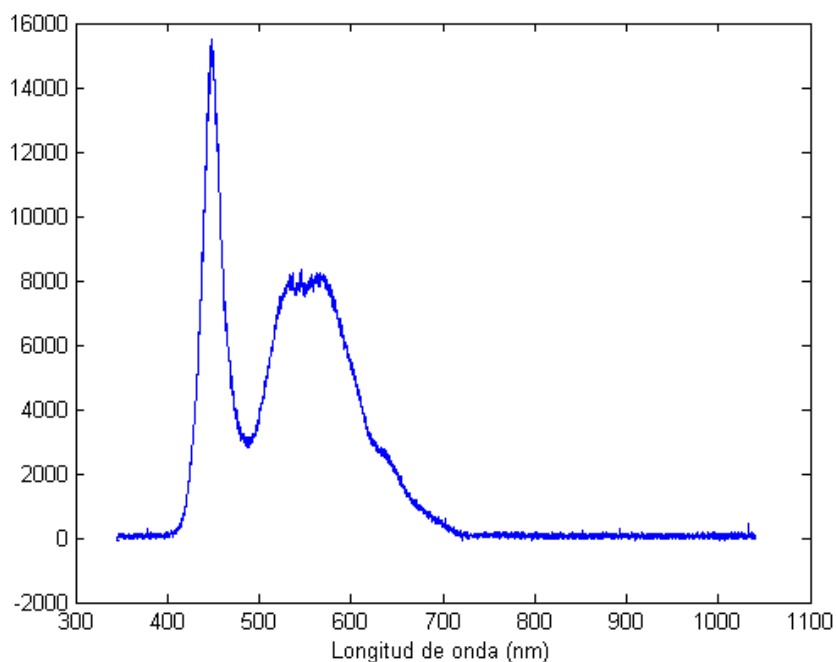


Figura 4.21: Firma espectral de la fuente de luz.

La configuración óptica empleada para el análisis de las firmas espectrales en este experimento, fue la misma que se utilizó en el experimento de permanganato de potasio descrito anteriormente (ver Figura 3.1), la diferencia con el experimento anterior es la fuente óptica utilizada, para este experimento se utilizó una lámpara de USB portátil, cuyo espectro puede observarse en la Figura 4.21. Se aprecia que tiene una buena respuesta de los 400nm a los 700nm aproximadamente, rango correspondiente al espectro de luz visible.



Figura 4.22: Agua potable mezclada con tierra y aceite de cocina.

En la Figura 4.22, se aprecia la mezcla que se hizo pasar a través de las 3 etapas de filtrado para la purificación de la misma. Esta muestra de agua fue analizada con el

espectrómetro y se tomó su respectiva firma espectral para analizarla. Es importante notar la gran diferencia entre dicha muestra y el agua que se obtuvo después de la filtración.



Figura 4.23: Filtro de grava.

Figura 4.23, se observa la primera etapa de los filtros que corresponde a la grava, en esta sección el agua sucia pasa por los espacios que existen entre la grava pero las partículas con mayor tamaño contenidas en la muestra de agua sucia se van quedando atrapadas. Una vez que el agua pasó esta etapa se tomó una muestra y se analizó con el espectrómetro, para tomar la firma espectral correspondiente a esta etapa.



Figura 4.24: Filtro de arena.

Figura 4.24, se observa la segunda etapa de los filtros que corresponde a la arena, en esta sección la mezcla pasa a través de los pequeños espacios que existen entre los granos de arena, y se van quedando atrapadas las partículas de menor tamaño que logran pasar la etapa de grava. Una vez que el agua pasó por esta sección se tomo una muestra de la misma y se analizó con el espectrómetro para obtener la firma espectral correspondiente a esta etapa del filtro.

Figura 4.25, se observa la tercera etapa de los filtros que corresponde al carbón activo, en esta etapa se van quedando atrapados los químicos presentes en el agua por medio

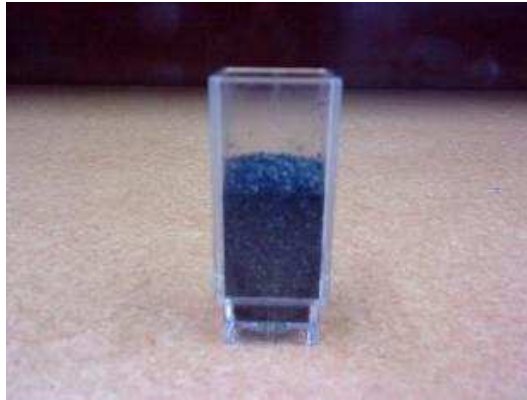


Figura 4.25: Filtro de carbón.

del método llamado adsorción (atraer y retener en la superficie de un cuerpo moléculas o iones de otro cuerpo). Una vez que el agua pasó esta sección se tomó una muestra y se analizó con el espectrómetro para obtener la firma espectral correspondiente a esta etapa.



Figura 4.26: Agua filtrada.

Figura 4.26, se puede observar el agua que pasó a través de los 3 filtros, la transparencia que se aprecia es muy notoria si la comparamos con el agua sucia de inicio (ver Figura 4.27). La eficiencia de las etapas de filtrado grava, arena y carbón activo, resulta bastante aceptable, y esto se aprecia con la evolución de las firmas espectrales tomadas a lo largo del experimento y que se pueden observar en la Figura 4.29.

En la Figura 4.27, se aprecia del lado izquierdo el agua filtrada durante el experimento, y del lado derecho la mezcla de inicio que se hizo filtrar. Resulta evidente el alto grado de eficiencia del filtro al comparar las dos imágenes.

Se aprecian en la Figura 4.28, las muestras obtenidas en cada una de las etapas del filtro, empezando de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo, se tiene el agua sucia (etiquetada con la letra *A*), la primera etapa o filtro de grava (etiquetada con el



Figura 4.27: Agua filtrada y agua sucia.

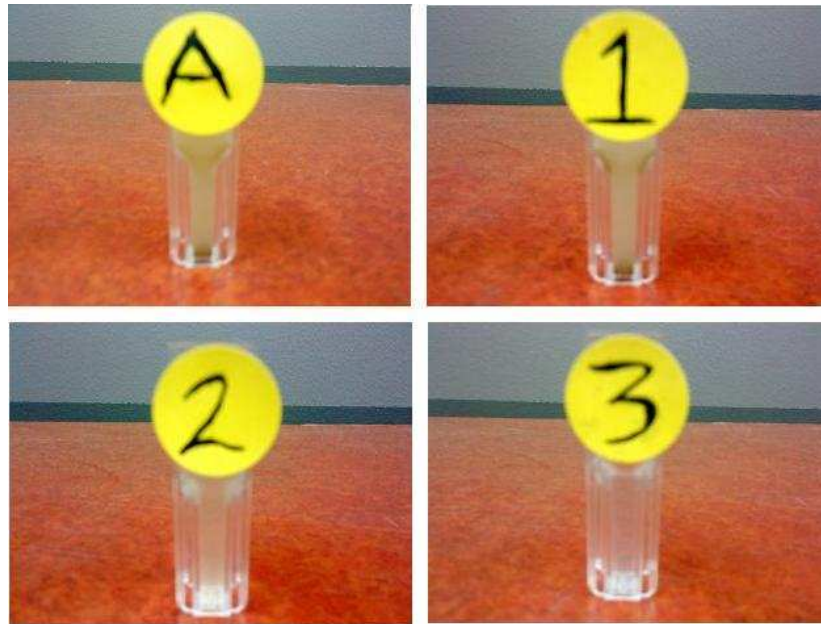


Figura 4.28: Muestras de cada etapa del filtro.

número 1), la segunda etapa o filtro de arena (etiquetado con el número 2) y la tercer etapa o filtro de carbón activo (etiquetado con el número 3), se aprecia como el agua se va aclarando poco a poco conforme va pasando cada uno de los filtro, sin embargo, es importante notar que la diferencia entre agua sucia y primera etapa es difícil de apreciar a simple vista.

4.2.1. Reconocimiento de firmas espectrales

En la Figura 4.29, se observan las firmas espectrales de la mezcla, así como de cada una de las muestras tomadas de los etapas de los filtros (grava, arena y carbon activo). La firma espectral de la mezcla original (color rojo), apenas se puede apreciar a simple vista ya que es muy parecida a la de la primera etapa (grava). La firma espectral de la primera etapa es de color amarillo. La firma espectral de la segunda etapa (arena), es de color azul, esta firma espectral si se alcanza a distinguir del resto ya que es más intensa que las de la mezcla original y la primera etapa, pero menos intensa que la de la tercera etapa. La firma espectral de la tercera etapa (carbón activo), es la de color verde, es

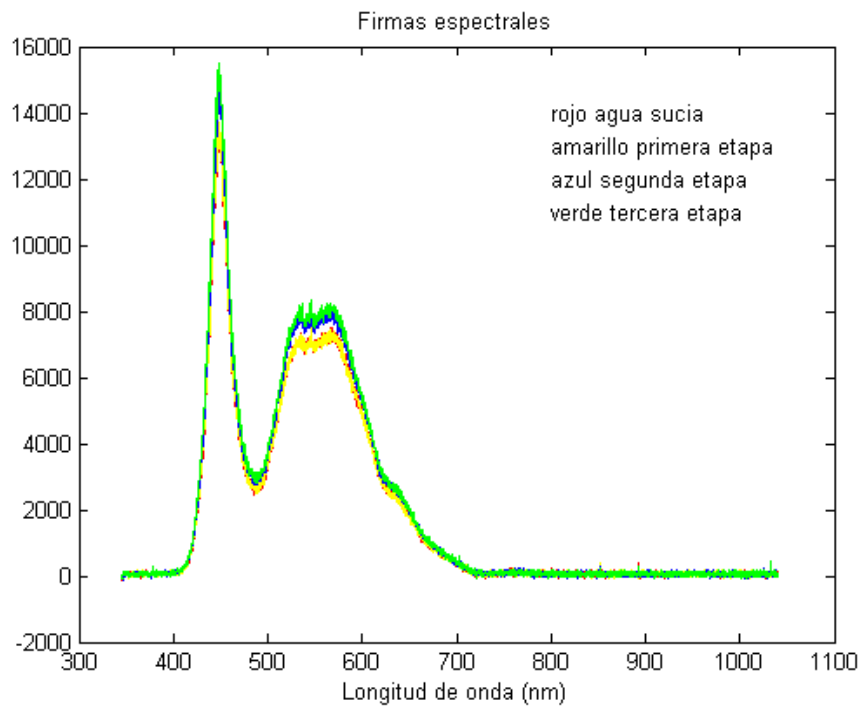


Figura 4.29: Firmas espectrales obtenidas en el experimento de purificación de agua.

la más intensa ya que corresponde al agua limpia que fue filtrada. Es importante notar que la forma de las firmas espectrales se mantiene constante en los 4 casos, y que solo se van teniendo pequeños cambios en intensidad de las firmas conforme el agua se va purificando. A simple vista resulta muy difícil distinguir en este caso la firma espectral del agua sucia con respecto de la firma espectral de la primera etapa, se hace entonces más evidente la necesidad de implementar rutinas en Matlab basadas en técnicas de reconocimiento de rostro, para su identificación.

En la Figura 4.30, se aprecia la primera interfaz gráfica para el análisis de las firmas espectrales de este experimento. En esta interfaz lo primero que se debe de hacer es cargar la base de datos, después indicar el número de firmas espectrales que se van a analizar (en este caso como se aprecia en la figura fueron 11), después se presiona el botón *detectar firmas espectrales* para empezar el análisis, es importante recordar que después de presionar el botón *detectar firmas espectrales*, posteriormente se configura el software SpectraSuite y comienza a guardar los archivos de las firmas espectrales en formato txt cada 10 segundos aproximadamente. Después de desplegar cada una de las firmas espectrales, la interfaz gráfica brinda la descripción de la misma, indicando en este caso a que etapa del filtro corresponde la firma y el porcentaje de error que se tiene en la identificación de la misma. Al final después de desplegar las firmas se presiona el botón *analizando firmas*, si se desea ver con mayor detenimiento la descripción de las firmas espectrales analizadas durante el experimento.

En la Figura 4.31, se aprecia la segunda interfaz del programa, que permite analizar de manera detallada cada una de las firmas espectrales analizadas. Lo primero que se debe de hacer es presionar el botón *cargamos el archivo salida.txt*, ya que este contiene la información de las firmas espectrales analizadas, al presionar el botón, el programa manda a una carpeta donde se debe seleccionar el archivo *salida.txt*. Después de seleccionar el archivo aparece un menú con las muestras analizadas en este caso, se va seleccionando el numero de muestra que se desea analizar, una vez seleccionada la muestra, aparecerá la descripción de la firma espectral correspondiente, indicando la etapa de filtrado a la que pertenece, el porcentaje de error calculado en la identificación, además de la gráfica correspondiente a dicha firma para poder ser analizada con mayor calma, ya que en la interfaz 1 del programa resulta difícil analizar con detalle las formas de cada una de las firmas.

En este experimento como en el anterior de permanganato de potasio el programa registro porcentajes de error en el reconocimiento de las firmas espectrales inferiores al 1%, lo cual es un indicativo de la alta eficiencia en el reconocimiento del programa. Es importante mencionar que la identificación de las firmas espectrales se realiza en tiempo real, esto se se pone la muestra en posición para obtener su firma espectral, se toma la firma espectral y se realiza su análisis inmediatamente.

De los resultados obtenidos en el experimento purificación de agua, se puede concluir que el grado de pureza del agua se relaciona con la intensidad de la firma espectral, a simple vista es difícil evaluar la diferencia entre las firmas espectrales de cada etapa es en éste punto en donde las rutinas de reconocimiento, (basadas en algoritmos de reconocimiento de rostro) permiten identificar con un margen de error menor al 1% cada etapa del filtrado la firma espectral correspondiente.

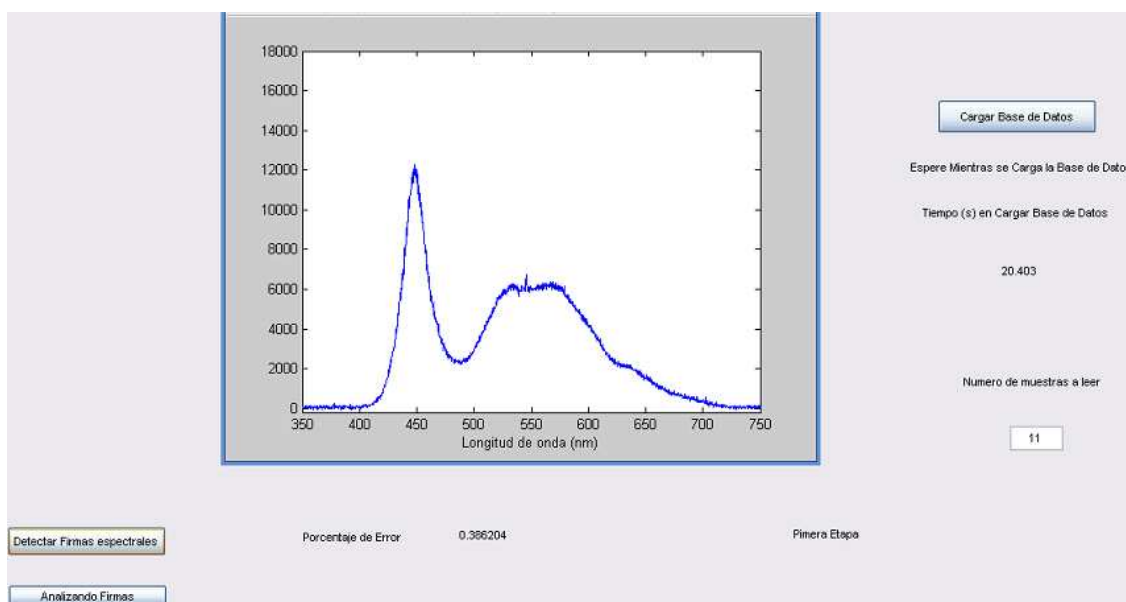


Figura 4.30: Interfaz principal del programa.

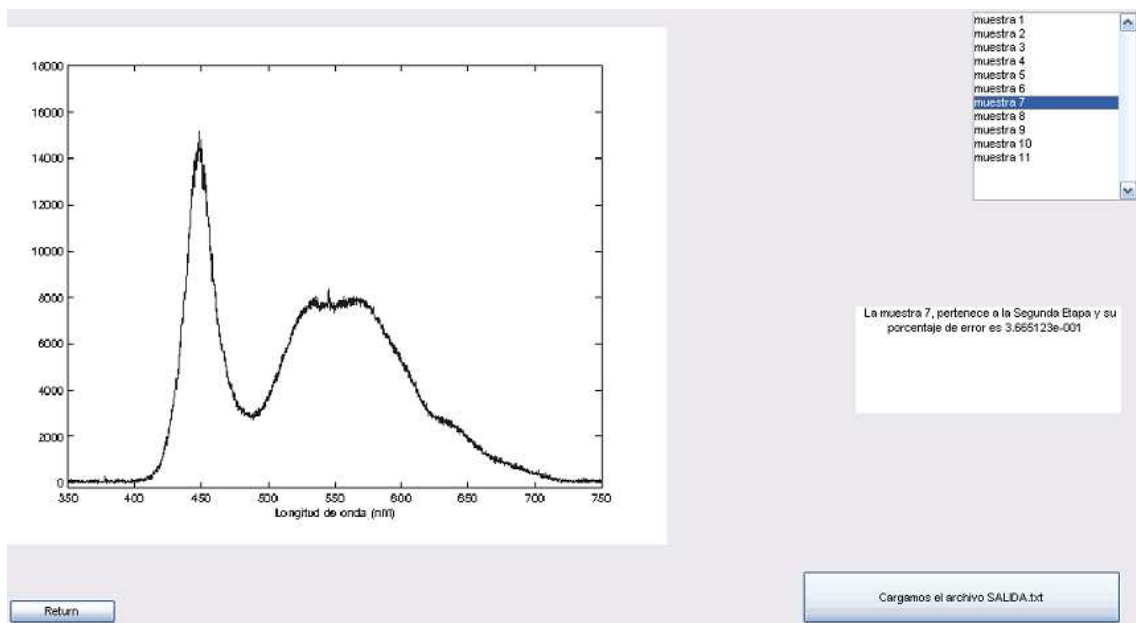


Figura 4.31: Interfaz secundaria del programa.

Capítulo 5

Conclusiones Generales

5.1. Conclusiones

En este trabajo se presentó la metodología para desarrollar un sistema automático con capacidad para adquirir y almacenar las firmas espectrales tanto en transmisión como en reflexión de muestras preparadas en laboratorio, el sistema puede extender su funcionalidad para identificar muestras cuya firma espectral se encuentre en su base de datos.

Se implementó un sistema para adquisición y caracterización de firmas espectrales. El banco de caracterización desarrollado permite reducir errores en la intensidad de la iluminación provocados por cambios ligeros de posición en la fuente de iluminación y la fibra óptica. La fijación en una sola posición de la fuente y la fibra se logran gracias a los conectores tipo SMA 905. También se evita el error en el cambio de posición de la muestra al solo permitir de una forma el recipiente que contiene la muestra. La importancia de las mejoras mencionadas radica en la extrema sensibilidad de las firmas espectrales a ligeros cambios en la intensidad, lo cual puede provocar errores en el reconocimiento de los compuestos en estudio, ya que se pueden registrar firmas espectrales muy parecidas que solo se distinguen por un ligero cambio de intensidad casi imperceptible para el ojo humano.

El sistema de reconocimiento de firmas espectrales resultó muy eficiente ya que se obtuvieron porcentajes de error menores al 1% en el reconocimiento de las mismas. El sistema de reconocimiento demostró ser capaz de identificar desde cambios en la forma de la firma espectral (experimento permanganato de potasio), así como, detectar cambios ligeros en intensidad solamente de las firmas espectrales (experimento purificación de agua).

El programa escrito en Matlab y desarrollado en base al sistema de reconocimiento de rostros eigenface, resulta bastante sencillo de utilizar, esto gracias a la interfaz gráfica que se desarrollo en el ambiente gráfico Guide de Matlab .

5.2. Aportaciones

Existen actualmente en el mercado espectrómetros para identificar composiciones químicas por medio de firmas espectrales, dichos espectrómetros por lo general son muy complejos, el sistema desarrollado permite la captación de firmas espectrales, además de su identificación y almacenamiento de manera automática, permitiendo crear una base de datos para la identificación de compuestos.

Entre las principales aportaciones de éste trabajo se pueden mencionar:

- Desarrollo de un banco de pruebas para caracterización de firmas espectrales analizadas en transmitancia y absorbancia.
- Desarrollo de un sistema de reconocimiento de firmas espectrales con un alto grado de eficiencia.
- Desarrollo de una interfaz gráfica para adquirir firmas espectrales o comparar las firmas adquiridas con la base de datos almacenada.

5.3. Trabajo a futuro

Este trabajo es solo una parte fundamental de un sistema más amplio que se empleará para detectar los compuestos químicos contenidos en suelos agrícolas con la ventaja de que las mediciones serán realizadas en sitio y tiempo real. Se recomienda mejorar la interfaz espectrómetro Matlab, con el fin de evitar el uso del software propietario del espectrómetro SpectraSuite. Se recomienda también trabajar con la captura de firmas espectrales en reflectancia difusa ya que este tipo de firmas son las que indican la composición química de las muestras que se están analizando.

Bibliografía

- [Batten, 1998] Batten, G. (1998). Plant analysis using near infrared reflectance spectroscopy: the potential and the limitations. *Australian Journal of Experimental Agriculture*, 38:697–706.
- [Casimer DeCusatis and Carolyn J. Sher DeCusatis,] Casimer DeCusatis and Carolyn J. Sher DeCusatis. *Fiber Optic Essentials*. Academic Press, Elsevier.
- [Cheng-Wen Chang, 2001] Cheng-Wen Chang, David A. Laird, M. J. M. C. R. H. J. (2001). Near-infrared reflectance spectroscopy-principal components regression analyses of soil properties. *Soil Science Society of America journal ISSN 0361-5995 CODEN SSSJD4*, 65(2):480–490.
- [Costa, 2005] Costa, J. M. (2005). *Diccionario de Química Física*. Diaz de Santos ediciones, 1 edition.
- [Crisp and Elliot, 2005] Crisp, J. and Elliot, B. (2005). *Introduction to fiber optics*. Elsevier, Newner, tercera edition.
- [David Halliday, 1994] David Halliday, Robert Resnick, K. S. K. (1994). *Física Vol. 2*. Continental, 3 edition.
- [Douglas A. Skoog, 2005] Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. J. H. S. R. C. (2005). *Fundamentos de Química analítica*. Thomson, 8 edition.
- [Douglas A. Skoog, 2001] Douglas A. Skoog, F. James Holler, T. A.Ñ. (2001). *Principios de analisis instrumental*. Mc-Graw Hill, 5 edition.
- [Gerley, 2007] Gerley, M. R. V. (2007). *Manual de prácticas Química general*. Universidad de Medellin, segunda edition.
- [Graetz, 1982] Graetz, H. (1982). *Suelos y Fertilización*. Trillas de México, Av. Rio Churubusco 385, Col. Pedro Maria Anaya, Delegación Benito Juárez, 03340, México, D.F., primera edición edition.
- [Grant R. Fowles, 1975] Grant R. Fowles (1975). *Introduction to Modern Optics*. Dover Publications.

- [I. and Norris, 1968] I., B.-G. and Norris, K. (1968). Determination of moisture content in soybeans by direct spectrophotometry. *Isr. J. Agric. Res.*, 18:124–132.
- [Jaime Porta, 1999] Jaime Porta, Marta Lopez, C. R. (1999). *Edafología para la agricultura y el medio ambiente*. Segunda edición edition.
- [Jaramillo, 2010] Jaramillo, M. P. (2010). *Química básica prácticas de laboratorio*, volume 1. ITM.
- [Keith D. Shepherd*, 2002] Keith D. Shepherd*, M. G. W. (2002). Development of reflectance spectral libraries for characterization of soil properties. *Soil Science Society of America journal ISSN 0361-5995 CODEN SSSJD4*, 66(3):988–998.
- [L. J. Janik and Skjemstad, 1998] L. J. Janik, R. H. M. and Skjemstad, J. O. (1998). Can mid infrared diffuse reflectance analysis replace soil extractions? *Australian Journal of Experimental Agriculture*, 38:681–696.
- [Quintanilla, 2007] Quintanilla, I. S. A. S. M. Z. D. P. (2007). *Experimentación en Química Analítica*. DYKINSON.
- [Roy L. Donahue, 1981] Roy L. Donahue, Raymond W. Miller, J. C. S. (1981). *Introducción a los suelos y al crecimiento de las plantas*. Plaza Santa Ana 9 - Madrid 12, España, 4 edition.
- [Simon Navarro Blaya, 2003] Simon Navarro Blaya, G. N. G. (2003). *Química Agrícola*. Ediciones Mundi-Prensa, segunda edition.
- [Turk and Pentland, 1991] Turk, M. and Pentland, A. (1991). Eigenfaces for recognition. *Journal of Cognitive Neuroscience*, 3(1):71–86.
- [Vilanova Gisbert Eugenio, 2004] Vilanova Gisbert Eugenio, S. S. M.ñ. (2004). *Técnicas analíticas de contaminantes químicos. Aplicaciones toxicológicas, medioambientales y alimentarias*. Editorial Díaz de Santos, S.A., 1 edition.
- [Wetzel, 1983] Wetzel, D. (1983). Near-infrared reflectance analysis: Sleeper among spectroscopic techniques. *Anal. Chem.*, 55:1165A–1176A.

Apéndice A

Suelo

A diferencia de las rocas, el suelo es la superficie suelta de la tierra. El suelo es un cuerpo naturalmente desarrollado, en el tienen lugar diversos procesos físicos, químicos y biológicos.

Desde el punto de vista de la agricultura, el suelo es el medio donde crecen las plantas. El suelo es también un almacén de donde las plantas recogen las sustancias nutritivas, agua y aire para desarrollarse [Graetz, 1982].

El suelo independientemente de su origen tiene una función: soportar una vegetación y en él se deben dar las condiciones necesarias para el desarrollo de las plantas. Con este enfoque, se tiene una concepción fisiológica vegetal, que define el suelo como la mezcla de partículas sólidas pulverulentas de agua y de aire que, provista de los elementos nutritivos necesarios para las plantas, puede servir como sustentadora de una vegetación [Simon Navarro Blaya, 2003].

A.0.1. Formación del suelo

Los suelos se han formado de roca madre por la influencia de los procesos de desintegración y transformación durante largos periodos.

Las actividades físicas y químicas desintegran las rocas y los fragmentos de éstas, transformándolas en minerales gruesos y finos que dan origen a lo que se conoce posteriormente como suelo [Graetz, 1982].

El punto de partida en la formación del suelo lo constituyen las rocas situadas en la superficie terrestre (en su mayoría rocas ígneas y sedimentarias), las cuales con el tiempo, y a través de un conjunto de procesos que se engloban en el término “meteorización”, son desintegradas y alteradas por acción de diversos agentes de naturaleza física, química y biológica.

La meteorización física se debe a la aparición de importantes tensiones en el interior de la roca, lo cual provoca roturas en sus líneas débiles sin que se produzcan cambios apreciables en la mineralogía de sus componentes. Estas tensiones pueden ser provocadas por distintos agentes, entre los que hay que destacar: los diferentes cambios de temperatura, la alternancia de humedad y sequedad, la congelación por el hielo,

la cristalización de sales por hidratación y el efecto mecánico de animales y plantas [Simon Navarro Blaya, 2003].

A.0.2. Perfil del suelo

El perfil del suelo se considera como la exposición vertical de una porción superficial de la corteza terrestre que incluye todas las capas u horizontes que han sido alteradas durante el periodo de su formación, junto con las más profundas que influyeron en su génesis.

Básicamente y sin profundizar en el aspecto puramente edafológico (subhorizontes y sistemas de nomenclatura) el perfil de un suelo comprende tres horizontes principales designados por las letras A, B y C, ver Figura A.1.

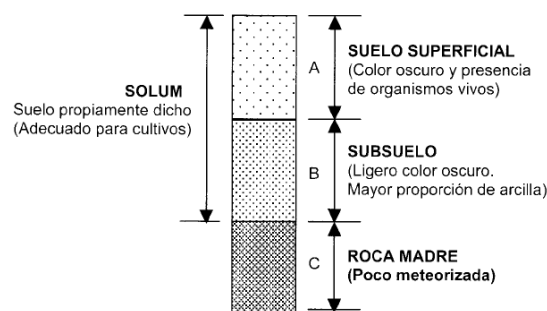


Figura A.1: Esquema de un perfil típico del suelo.

El suelo A está formado por el suelo superficial, y en él se encuentra la mayor parte de la materia orgánica procedente de las raíces de las plantas y otros restos que son depositados en la superficie. Presenta un color oscuro, y es el más expuesto y, consecuentemente, afectado por los agentes climáticos. Desde el punto de vista agrícola, es el más adecuado para el cultivo, ya que contiene muchos de los nutrientes esenciales para la planta.

El horizonte B constituye la capa intermedia, y suele estar también altamente meteorizado. De color más claro, en él se sitúan las raíces de los arbustos y árboles. El contenido en materia orgánica es mucho menor. En suelos muy evolucionados (zonas húmedas) se pueden distinguir en él dos subhorizontes: uno más superficial de transición y otro más inferior de acumulación formado por óxidos de hierro y aluminio, arcillas y carbonato de calcio.

El horizonte C comprende la capa más profunda del perfil. Esta formada por partículas de roca poco desmenuzadas y prácticamente sin actividad por parte de organismos vivos [Simon Navarro Blaya, 2003].

A.0.3. Componentes del suelo

Los componentes del suelo determinan en gran medida sus propiedades características. La capa cultivable del suelo consta de 50 % de materiales sólidos, divididos en 45 % de partículas minerales y 5 % de materias orgánicas. Además, consta del 25 % de agua y del 25 % de aire. Estos cuatro componentes se encuentran divididos y mezclados de tal manera que el agua y el aire llenan los poros que quedan entre las partículas sólidas. Comparada con la capa cultivable, el subsuelo contiene cantidades mayores de sustancias minerales, pero cantidades menores de materia orgánica.

La parte mineral de los suelos se deriva del material madre o de los fragmentos depositados. Esta es la fuente principal de los nutrientes propios del suelo tales como fósforo (P), potasio(K), calcio (Ca), magnesio (Mg) y azufre(S). El suministro potencial de estos elementos nutritivos varía de acuerdo con el origen, la clase y el tamaño de las partículas minerales.

La materia orgánica del suelo representa una acumulación de plantas frescas, de vegetales parcial o completamente descompuestos, y de residuos animales. Su contenido es inestable por la acción de los microorganismos del suelo. Por lo tanto, se debe mantener constante el contenido de materia orgánica.

El contenido de agua en el suelo puede variar considerablemente. La lluvia y la irrigación son factores importantes en este aspecto. El agua del suelo desempeña las siguientes funciones:

- Satisface los requerimientos de humedad de la planta.
- Disuelve los nutrientes, formando una solución que es absorbida por las raíces.
- Controla el volumen de aire en el suelo.
- Controla la fluctuación de la temperatura en el suelo.

La cantidad de agua disponible a los cultivos es de vital importancia para el desarrollo y rendimiento de los mismos.

El aire consiste en una mezcla de gases, estos gases llenan parte de los poros. Parte de los gases puede ser absorbida por las raíces y por los microorganismos o puede ser disuelta en la solución del suelo.

Los componentes gaseosos están en proporción con el agua para que las raíces de la planta se desarrollen normalmente. La acumulación de ciertos gases, en detrimento de otros, puede ocurrir después de una fuerte precipitación, y por la formación de costras en la superficie, una labranza a tiempo para desbaratar las costras puede reactivar el cambio de aire entre el suelo y la atmósfera, y restituir el balance de gas en el suelo [Graetz, 1982].

A.0.4. Textura del suelo

La textura se refiere a la composición del mismo en grupos de partículas de diferentes tamaños. Estos grupos de diferentes tamaños se identifican como se muestra en la tabla

Tabla A.1: Clasificación de la textura del suelo.

Descripción del tamaño	Nombre común	Identificación
Muy grueso	Piedras grava	A simple vista
Grueso	Arena	A simple vista
Fino	Limo	Con microscopio
Muy fino	Arcilla	Con microscopio

A.1. De acuerdo con lo anterior, los suelos pueden clasificarse en: arenosos, limosos y arcillosos, dependiendo del grupo de partículas que predominan en ellos. Los suelos que contienen arena, limo y arcilla, en ciertas proporciones, se llaman suelos francos. Los suelos intermedios se llaman por ejemplo, franco-arcilloso, franco-arenoso, o franco-limoso. La proporción de arena, limo y arcilla determinará la clase de suelo como se puede observar en la figura A.2.

1. Arcilla. Son partículas más chicas que .002mm.
2. Limo. Son partículas de .002 hasta .050mm.
3. Arena. Son partículas más grande que .050mm.

La combinación de estos tres materiales nos da los diversos tipos de suelos graficados en la figura A.2.

4. Arcilloso: 60 % de arcilla, 20 % de arena y 20 % de limo.
5. Franco-Arcilloso: 40 % de arcilla, 30 % de arena y 30 % de limo.
6. Franco: 20 % de arcilla, 40 % de limo y 40 % de arena.
7. Franco-Arenoso: 15 % de arcilla, 20 % de limo y 65 % de arena.
8. Arenoso: 5 % de arcilla, 5 % de limo y 90 % de arena.
9. Franco-Limoso: 15 % de arcilla, 20 % de arena y 65 % de limo.
10. Limoso: 10 % de arcilla, 5 % de arena y 85 % de limo.

La textura del suelo, en relación con sus propiedades agrícolas, tiene la siguiente importancia:

- **Suelos arenosos.** Retienen poca humedad y tienden a secarse. Tienen poca habilidad para retener los nutrientes. Poseen por naturaleza baja fertilidad. Tienen alta porosidad y una rápida percolación (paso de las aguas a través de materiales porosos).

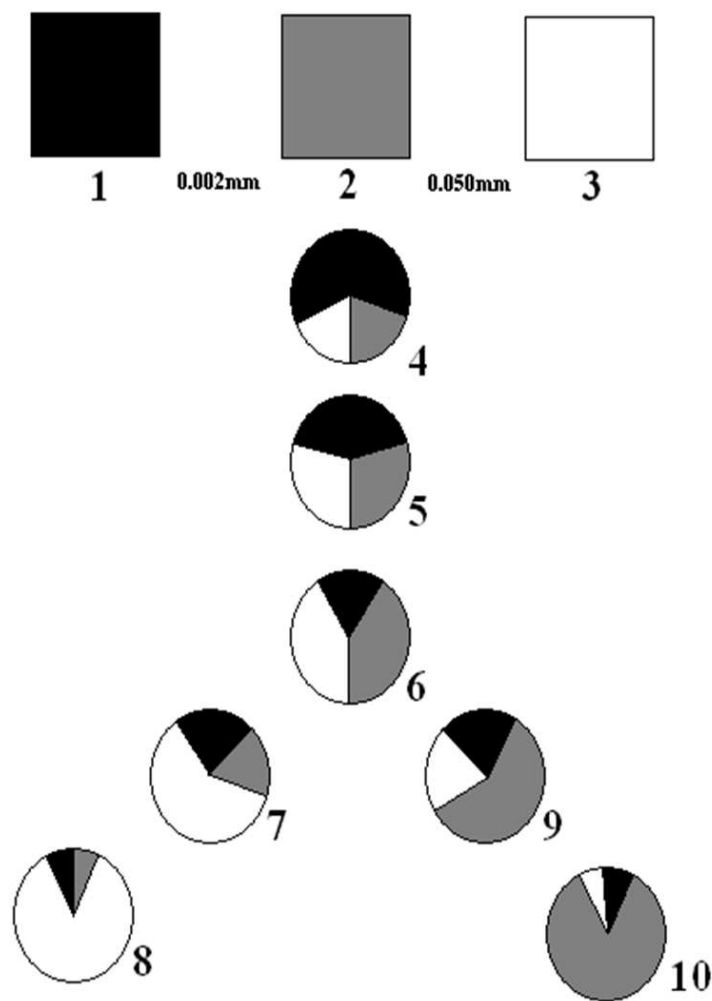


Figura A.2: Textura del suelo de acuerdo a la cantidad de arcilla, limo y arena.

- **Suelos francos y franco-limosos.** Poseen buena penetración y retienen bien el agua y los nutrientes. Su fertilidad natural va de media a alta. Se pierde poca agua y nutrientes por lixiviación. Los mejores suelos agrícolas quedan dentro de este rango.
- **Suelo franco-arcillosos y arcillosos.** Tienen poca penetración de agua, retienen grandes cantidades de humedad, parte de la cual no está disponible para la planta. La pérdida de nutrientes por percolación en estos suelos es muy reducida. Carece de porosidad y contiene poco aire. Sus principales problemas son el apelmazamiento, la formación de costras, el drenaje y la labranza. Para prevenir el apelmazamiento del suelo y la formación de terrones grandes, se aplica cal y materia orgánica [Graetz, 1982].

Tabla A.2: Color del suelo y su relación con el drenaje.

Color del subsuelo	Drenaje
Rojo	Excelente
Rojo café o café	Bueno
Amarillo brillante	Medio
Amarillo pálido	Moderado
Gris	Malo

A.0.5. Estructura del suelo

La consistencia del suelo, basada en su condición de partículas separadas o desde el punto de vista de la formación de granos, migajones, agrupamientos e inclusive masas compactas, se conoce como estructura del suelo.

Para los agricultores, la estructura del suelo es con frecuencia más importante que su textura. La estructura determina la proporción con que el agua y el aire pueden atravesar las diferentes capas del suelo, y el grado en que el agua y el aire pueden ser retenidos en los poros, la penetración de las raíces, su anclaje y el drenaje dependen también de la estructura del suelo [Graetz, 1982].

A.0.6. Color del suelo

El color del suelo es el resultado de las cantidades de materia orgánica y de algunos minerales específicos. El color no siempre es un indicador de la fertilidad, pero existe una relación entre el color del subsuelo y el drenaje como se muestra en la tabla A.2 [Graetz, 1982].

A.1. Productividad del suelo

La productividad del suelo es su capacidad para producir cultivos. Para que el suelo sea productivo es necesario que sea fértil. Sin embargo, un suelo fértil no es necesariamente productivo. Por ejemplo, existen suelos fértiles en zonas áridas que no pueden producir sin riego [Graetz, 1982].

A.1.1. Fertilidad

Un suelo es fértil si contiene y suministra a las raíces cantidades adecuadas de nutrientes, agua y aire para que el cultivo crezca y produzca bien. Un suelo fértil tiene una estructura y profundidad adecuadas para proporcionar un ambiente favorable al desarrollo de las plantas. Un buen suelo mantendrá sus condiciones favorables

durante un largo periodo, inclusive ante influencias adversas climáticas y de vegetación [Graetz, 1982]. El agricultor tiene la posibilidad de mantener y mejorar la fertilidad natural del suelo a través de la aplicación de medidas tales como las siguientes:

- Análisis de suelos para determinar el suministro necesario de nutrientes.
- Preparación adecuada del suelo.
- Aplicaciones de fertilizantes y cal de acuerdo con los análisis y necesidades de los cultivos.
- Restauración continua del contenido de residuos vegetales y animales.
- Adecuada rotación de cultivos.

A.1.2. Materia orgánica

La materia orgánica está formada de materiales frescos, plantas parcial y completamente descompuestas, y humus. El humus es el producto final de la descomposición.

El contenido de materia orgánica varía con el tipo y profundidad del suelo. La influencia del contenido de materia orgánica en las propiedades del suelo es mayor de lo que se pudiera esperar de su bajo porcentaje. La materia orgánica actúa como granulador en las partículas minerales. La materia orgánica y la babaza microbiana forman migajones, mismos que crean una estructura desmenuzable, característica de los suelos productivos.

La materia orgánica proporciona nutrientes tales como nitrógeno, fósforo y azufre. Respecto del suministro de nutrientes de parte del suelo mismo, la materia orgánica es la única abastecedora de nitrógeno.

La materia orgánica suministra energía a los microorganismos del suelo. Sin ésta, no habría actividad biológica, ni descomposición de las materias orgánicas, ni tampoco la formación de nódulos en las raíces de las leguminosas.

En suelos no cultivados, la materia orgánica se obtiene de los residuos de las plantas silvestres. Este suministro sirve únicamente para renovar la cubierta vegetal natural. En los suelos cultivados, los residuos vegetales producen un alto contenido de materia orgánica, que favorece la actividad de la fauna diminuta del suelo, como lombrices, caracoles escarabajos y microorganismos.

Sin embargo, las prácticas agrícolas en suelos cultivados agotan la materia orgánica. En tales casos, el humus se descompone y pierde su característica de agente estabilizador de la estructura del suelo. En la figura 2.1 se aprecia la disminución de la materia orgánica con las prácticas agrícolas

La reposición del contenido de materia orgánica, después de un agotamiento es un proceso lento. Por lo tanto se deben tomar medidas correctivas a través de la producción e incorporación de abonos verdes y residuos animales, y de la constante restitución de los residuos vegetales de las cosechas [Graetz, 1982].

A.2. Elementos químicos y la vida vegetal

Los conocimientos actuales acerca de los organismos vegetales permiten asegurar que la casi totalidad del mismo (entre el 94 y el 99.5%) se compone de tan solo tres elementos: carbono, hidrógeno y oxígeno. La mayor parte del carbono y el oxígeno lo obtienen directamente del aire, por fotosíntesis, mientras que el hidrógeno deriva, directa o indirectamente, del agua del suelo.

Las plantas, sin embargo, no pueden vivir ni desarrollarse solamente sobre la base de agua y aire, sino que contienen y necesitan cierto número de elementos químicos que, por lo general, les son proporcionadas a expensas de las sustancias minerales del suelo y a través del sistema radicular. Aunque estos elementos constituyen sólo una pequeña porción del peso anhidro de la planta (del 0.6 al 6%), no dejan por ello de ser fundamentales para el vegetal, lo que explica que sean considerados junto al carbono, oxígeno e hidrógeno, elementos esenciales para su nutrición.

Es interesante señalar que estos elementos que las plantas obtienen del suelo son los que comúnmente limitan el desarrollo de los cultivos. El crecimiento de las plantas, salvo circunstancias excepcionales, como pueden ser las sequías, bajas temperaturas, suelos anómalos o enfermedades, no se altera seriamente por una deficiencia de carbón, hidrógeno u oxígeno. Esto justifica la importancia de los nutrientes del suelo y de los elementos que contienen [Simon Navarro Blaya, 2003].

A.3. Elementos esenciales

La búsqueda de los elementos esenciales para las plantas no ha sido posible mediante el análisis químico del suelo. Los científicos interesados en este problema no tardaron mucho en darse cuenta de la imposibilidad de emplear el suelo para tal fin. Lograr que éste quede libre de un determinado elemento y, después, controlar la cantidad del mismo puesta a disposición de las raíces enterradas en él es impráctico, ya que aquello requeriría tratamientos extraordinariamente drásticos, con la consiguiente alteración, cualitativa y cuantitativa, de los elementos restantes y la total destrucción de su equilibrio natural.

Tampoco el análisis directo de determinados tejidos u órganos de la planta podía considerarse como método apropiado para fijar correctamente la situación en ella de los bioelementos esenciales. El análisis de la planta creciendo en cualquier tipo de suelo revela, habitualmente, más elementos de los que hoy tenemos evidencia absoluta de su esencialidad. Podría deducirse, a lo sumo, los elementos más beneficiosos para la planta, pero no establecer de forma concreta los que condicionan su vida.

El método utilizado para la determinación experimental de los elementos esenciales para las plantas ha estado basado en el empleo de las llamadas disoluciones nutritivas. Fue empleado ya a principios del siglo XIX, por J. Woodward para estudiar el proceso nutritivo de las plantas de menta y, posteriormente, ampliamente utilizado por los grandes fisiólogos vegetales alemanes del siglo XIX, J. Sachs y W. Knop. La planta se cultiva de tal modo que sus raíces se encuentran sumergidas en un recipiente que

contiene un medio nutritivo líquido, formado por una disolución acuosa de diversas sales, la cual es renovada una vez agotada. Para lograr un buen crecimiento de la raíz y una normal absorción de los nutrientes, es necesario proporcionarle un buen sistema de aireación y, que la disolución contenga todos los elementos requeridos por la planta en forma conveniente y en proporciones adecuadas. El valor del pH de la disolución se ajusta, en general, alrededor de 6.5. Las ventajas que ofrece el empleo de estas disoluciones son principalmente la eliminación de procesos interferentes entre los elementos químicos que intervienen, así como la posibilidad de añadir o eliminar aquel que interese. Esta figura A.3 muestra uno de los dispositivos sencillos que pueden ser utilizados para desarrollar un cultivo en disolución nutritiva.

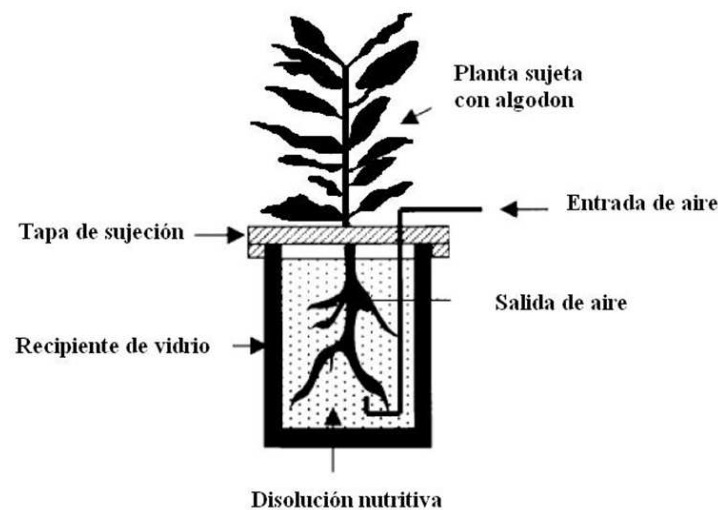


Figura A.3: Dispositivo empleado para desarrollar un cultivo en disolución nutritiva.

Con esta técnica, Sachs y Knop confirmaron, en la segunda mitad del siglo pasado, la esencialidad de los diez primeros bioelementos: carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, fósforo, potasio, calcio, magnesio, azufre y hierro [Simon Navarro Blaya, 2003].

Los demás elementos que hoy día se admiten como esenciales eran prácticamente desconocidos hasta casi cumplido el primer cuarto de siglo pasado, a pesar de que, ya en 1869, J. Raulin había descubierto la esencialidad del cinc para las plantas superiores. Este lento progreso en el conocimiento de nuevos elementos esenciales se justifica si se tiene en cuenta que, por esa época, no se tenía un concepto definitivo acerca de los oligoelementos; que el estudio del suelo y la nutrición vegetal estaban en sus inicios; y, finalmente, que no se disponía de los formidables medios que, desde el punto de vista analítico y experimental, se dispone en la actualidad.

Entre 1920 y 1930 se mejora de modo importante la metodología, y empiezan a hacerse amplios estudios cuantitativos controlando al máximo factores contaminantes y, principalmente, utilizando reactivos suficientemente puros para la preparación de las disoluciones nutritivas. En 1922, J.S. McHarge establece la esencialidad del manganeso;

K. Washington, en 1923, la del boro; A.L. Sommer y C.B. Lipman, en 1926, la del cinc; C.B. Lipman y G. Mckinney, en 1932, la del cobre; D.I. Arnon y P.R. Stout establecieron definitivamente, en 1939, la esencialidad del molibdeno; y finalmente, T.C. Broyer, A.B. Carlton, C.M. Johnson y P.R. Stout, en 1954, la del cloro [Simon Navarro Blaya, 2003].

A.4. Nutrientes

Para mantener un crecimiento sano de la planta, es necesario que el suelo posea un amplio rango de nutrientes. Las plantas absorben los elementos nutritivos en ciertas proporciones. es importante que los nutrientes se mantengan balanceados en el suelo para satisfacer las necesidades individuales de los cultivos. Los elementos nutritivos se clasifican en macroelementos, elementos secundarios y microelementos, de acuerdo con las cantidades que las plantas necesitan para su desarrollo [Graetz, 1982]. En la tabla 2.1 se muestran las principales clasificaciones de elementos nutritivos.

A.4.1. Macro y micronutrientes esenciales

Actualmente, está suficientemente demostrado y admitido que los elementos esenciales para el desarrollo de todas las plantas son 16, y cuatro esenciales solo para algunas. Todos ellos desempeñan funciones muy importantes en la vida de las planta y, cuando están presentes en cantidades insuficientes, pueden producir en ella graves alteraciones y reducir notablemente el crecimiento. En la tabla A.3 se clasifican los nutrientes según su fuente, su esencialidad total o parcial, y según la magnitud de su utilización por la planta.

Junto a los elementos citados, otros como rubidio, estroncio, aluminio y bario, aunque no considerados como esenciales, se aceptan hoy día como beneficiosos para el desarrollo de determinados cultivos, ya que se cree que pueden estimular la absorción o transporte de otros elementos esenciales que se encuentran en proporción limitada, o bien inhibir la absorción de otros que se encuentren en exceso.

De los 16 elementos esenciales para todas las plantas 13 son obtenidos del suelo, seis son requeridos relativamente en grandes cantidades: nitrógeno, fósforo, potasio, azufre, calcio y magnesio, y se designan con el nombre de *macronutrientes* o *elementos primarios*. Por ello, el crecimiento de la planta puede reducirse notablemente cuando hay escasez de ellos en el suelo; porque resulten asimilables muy lentamente; o porque no mantengan un equilibrio adecuado con los otros elementos esenciales. Estas limitaciones se presentan frecuentemente en el caso del nitrógeno y del fósforo.

Los otros elementos: hierro, manganeso, cobre, cinc, boro, molibdeno y cloro, son utilizados por las plantas superiores en muy pequeñas cantidades y, en consecuencia, son llamados *micronutrientes*, elementos vestigiales, trazas, raros, menores y, más comúnmente, oligoelementos [Simon Navarro Blaya, 2003].

Tabla A.3: Nutrientes esenciales para la planta.

Para todas		Para algunas	
Cantidades			
Relativamente grandes		Relativamente pequeñas	Relativamente pequeñas
Extraídos del aire	Extraídos del suelo		
Carbono	Nitrógeno	Hierro	Sodio
Hidrógeno	Fósforo	Manganeso	Silicio
Oxígeno	Potasio	Boro	Cobalto
	Calcio	Molibdeno	Vanadio
	Magnesio	Cobre	
	Azufre	Cinc	
		Cloro	

A.4.2. Nitrógeno, Fósforo y Potasio

El comportamiento y las funciones del nitrógeno, fósforo y potasio en el suelo y la planta son diferentes.

El nitrógeno es fácilmente soluble al agua del suelo y es sólo parcialmente retenido por las partículas de éste. Se pierde fácilmente por lixiviación. El nitrógeno alimenta a los microorganismos y favorece así la descomposición de la materia orgánica fresca. El nitrógeno le da color verde sano a las plantas. Favorece un crecimiento rápido y aumenta la producción. Forma la proteína en cultivos alimenticios forrajeros. Si se aplica nitrógeno en exceso, puede retardarse la maduración de la planta y favorecer su susceptibilidad a enfermedades.

El fósforo reacciona rápidamente con otros elementos químicos del suelo, por lo cual se forman componentes menos solubles. Por lo tanto, sólo reducidas proporciones quedan disponibles a la planta. Este proceso se llama fijación. El fosfato no se pierde por lixiviación. El fósforo estimula la formación y crecimiento temprano de las raíces, favoreciendo un arranque vigoroso y rápido de la planta. Estimula la floración, acelera la madurez, y ayuda a la formación de la semilla. Mejora la resistencia contra el efecto de las bajas temperaturas en invierno.

Las partículas de Potasio son retenidas con facilidad por el suelo. La pérdida de potasio por lixiviación es menor en todos los suelos con excepción de los arenosos. Se agota especialmente con la explotación intensiva de plantas que requieren altas cantidades de este elemento. El Potasio aumenta el vigor de las plantas y su resistencia a las enfermedades, mejora su resistencia a los efectos de temperaturas frías, mejora el llenado de los granos y semillas, mantiene el desarrollo de las raíces y los tubérculos, reduce el acame (inclinación que sufre el tallo de la planta). Es esencial para la formación y transferencia de los almidones, azúcares y aceites. regula el consumo de agua en las plantas [Graetz, 1982].

A.4.3. Calcio, Magnesio y Azufre

El calcio promueve la descomposición de la materia orgánica y la liberación de nutrientes. A la vez, mejora la estructura del suelo y la retención del agua. Sin embargo, un exceso provoca una deficiencia de potasio, fósforo, magnesio, zinc y hierro. El calcio tiene una influencia sobre la reacción del suelo.

El comportamiento del magnesio es similar al del calcio. Es parcialmente soluble al agua, y por esto susceptible a la lixiviación. El magnesio favorece la formación de azúcares en los cultivos.

El azufre llega al suelo desde el aire, en la lluvia y el agua de riego, y en la materia orgánica. Ayuda a la liberación de los nutrientes en el caso de un alto contenido de calcio en el suelo, porque baja el pH. Promueve la formación de los nódulos en las raíces de las leguminosas [Graetz, 1982].

A.4.4. Micronutrientes

Estos nutrientes se requieren sólo en cantidades pequeñas y muy limitadas. No obstante, la deficiencia de uno o más de estos nutrientes puede tener mucha influencia sobre el rendimiento y desarrollo de los cultivos.

Cultivos como el maíz, frijol y cereales son particularmente sensibles a las deficiencias de manganeso. La deficiencia de cobre afecta principalmente a cultivos tales como cítricos, maíz y cereales. Las deficiencias de zinc se muestran a veces en maíz, legumbres frutales y sorgo. El frijol, los frutales y el sorgo son también sensibles a las deficiencias de hierro. El molibdeno tiene la importancia en el caso de leguminosas hortalizas. El algodón, los particularmente sensibles a las deficiencias de boro [Graetz, 1982].

A.4.5. Síntomas de deficiencias

La deficiencia de uno o más de los nutrientes puede ocurrir en cualquier momento durante el ciclo vegetativo de la planta. En tales casos, aparecen signos característicos en los cultivos afectados. Los síntomas más típicos pueden verse pronto. Éstos pueden servir para determinar la clase de elemento faltante.

Las deficiencias de cualquier elemento dado no son idénticas para todos los cultivos. Sin embargo, algunos síntomas característicos aparecen con más frecuencia. En seguida se proporciona una lista de los nutrientes esenciales y de los síntomas más típicos que provocan la carencia de ellos en los cultivos.

Macronutrientes

1. **Nitrógeno.** Se identifica por un crecimiento enclenque, hojas pequeñas, con color verde amarillento uniforme, muerte de las hojas inferiores, maduración temprana, frutos y semillas pequeños.

2. **Fósforo.** Se nota un desarrollo pobre de las raíces, con un crecimiento lento de la planta. Las hojas y los tallos toman un color verde muy oscuro o púrpura. Los cereales no pueden desarrollarse en macollas. La maduración se retrasa. Los cultivos tienen baja producción en grano y fruto.
3. **Potasio.** Aparición de pequeñas manchas blancas, amarillas o café rojizas. Quemaduras en los bordes y punta de la hoja. La raíz tiene un desarrollo pobre. Acame del maíz y de los cereales. Baja calidad del fruto y los tubérculos. Cultivos susceptibles a las enfermedades.
4. **Magnesio.** Pérdida de color verde en las hojas inferiores, pero con su nervadura verde. Tallos débiles, raíces amacolladas. Las hojas del algodón se vuelven púrpuras. Aparición de rayas blancas o amarillo-claras en las hojas del maíz.
5. **Azufre.** Plantas pequeñas y enclenques. Tallos delgados. Hojas amarillentas, muy similares a la coloración que toman cuando carecen de nitrógeno. Esta coloración comienza en las hojas superiores.
6. **Calcio.** Deformación de las hojas nuevas. Puntos de crecimientos débiles. Tallos también delgados, raíces alargadas y arracimadas. Hojas encarrujadas. Los bordes de las hojas toman una coloración amarilla o café.

Micronutrientes

1. **Boro.** Enrollamiento de las hojas superiores. Bordes y punta de las hojas amarillo-rojizas o cafés. Los tallos del apio se vuelven quebradizos. Color negro en el centro y la corona de la remolacha y coliflor. Puntas amarillas en la alfalfa.
2. **Hierro.** Hojas superiores de color amarillo pálido-blanco con nervaduras verdes. crecimiento débil.
3. **Manganeso.** Hojas con manchas amarillas, rojas o cafés, nervadura verde. En las legumbres, hojas cloróticas.
4. **Cinc.** Hojas chicas con puntos pequeños en los frutales. Crecimiento enclenque del maíz, con hojas jóvenes amarillas o blancas.
5. **Cobre.** Hojas cloróticas. Marchitamiento de las hojas superiores y muerte de las puntas.
6. **Molibdeno.** Manchas amarillas en la fruta verde de los cítricos. Disminución de la fijación del nitrógeno en las raíces de las legumbres.

La identificación de tales signos de deficiencias agudas es importante. Sin embargo, generalmente los diagnósticos se hacen muy tarde, por lo que no es posible aplicar

medidas correctivas en las plantas afectadas, aunque estos diagnósticos pueden servir en los cultivos siguientes.

Si las deficiencias de nutrientes no son muy agudas, casi no se pueden reconocer en las plantas. Sin embargo, éstas pueden de todas maneras disminuir su calidad y producción en forma considerable.

Para la determinación e identificación de las deficiencias no visibles e irreconocidas, los productores deben hacer uso de los análisis de plantas y de suelos [Graetz, 1982].

A.5. Absorción de los elementos nutritivos por las plantas

Las plantas adquieren sus nutrientes esenciales para su desarrollo a través de las hojas y de las raíces. El dióxido de carbono es absorbido a través de los estomas, y es la fuente principal suministradora de carbón y oxígeno. El agua y los elementos químicos restantes generalmente se incorporan a la planta por sus raíces, aunque también pueden ser absorbidos por las hojas. La aplicación via foliar de estos últimos pueden ser utilizadas cuando surgen deficiencias que requieren ser subsanadas de forma inmediata. Sin embargo, la absorción de los elementos nutritivos por las plantas se efectúa mayormente por medio de las raíces jóvenes, al nivel de los pelos radiculares. Durante el periodo de actividad de la planta se desarrollan de una manera continua, y están continuamente renovándose, ya que su vida es muy corta, tan solo de varios días. A medida que la raíz se alarga, se va incrementando su número, con lo que se amplía el contacto de la planta con nuevas partes del suelo. En condiciones normales pueden llegar a alcanzar una cifra de 200-300 pelos por milímetro cuadrado, lo cual representa una gran superficie en la captación de nutrientes.

Aparte de la función absorbente que realizan estas raicillas, segregan sustancias dotadas de cierto carácter ácido que les permite solubilizar, en parte, compuestos difícilmente solubles, situados en sus cercanías: fosfatos, carbonatos, óxidos de hierro y manganeso, etc. Esta acción solubilizante, en la que también participa el dióxido de carbono producido durante la respiración radicular, hace que la planta disponga de mayores posibilidades para su alimentación.

A.5.1. Absorción de nutrientes

Las plantas pueden absorber los nutrientes a través de las raíces, los tallos y las hojas. Sin embargo, la mayor parte de los nutrientes es captada por las raíces. Los nutrientes entran a la planta sólo en forma de soluciones. La absorción más intensa de nutrientes se realiza a través de los pelos absorbentes. Las raíces viejas han perdido la habilidad para absorber los nutrientes y sirven más bien para transportar los elementos hacia la parte alta de la planta.

La intensidad de la absorción de los nutrientes es afectada por los siguientes factores [Graetz, 1982]:

- Presencia de suficiente aire fresco en los espacios del suelo. Ésta es muy importante para el desarrollo y actividad de los pelos absorbentes. Una labranza adecuada puede renovar el aire en el suelo.
- La humedad del suelo, que lleva los nutrientes en solución haciéndolos disponibles a la planta.
- La densidad y la distribución del sistema radicular, que determina las cantidades de nutrientes que pueden ser absorbidos.

A.6. Reacción del suelo

El estado de acidez del suelo se conoce como reacción del suelo. Los principales factores que determinan la intensidad de la acidez de éste son la lluvia, la irrigación, el drenaje, las partículas minerales, el tiempo de explotación y la fertilización. Los suelos pueden ser ácidos, neutrales y alcalinos. Estas condiciones se expresan en el pH del suelo. En la figura A.4, se observan los distintos niveles de pH.

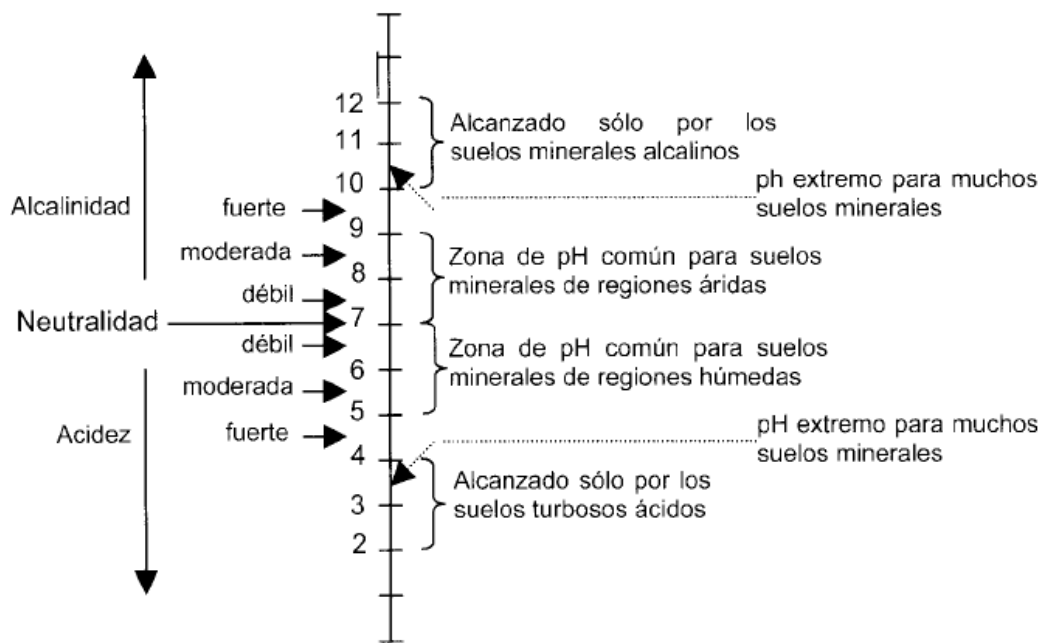


Figura A.4: Clasificación de suelos en función del pH.

La reacción del suelo tiene gran influencia en el desarrollo y productividad de los cultivos. Los suelos entre ligeramente ácidos y ligeramente alcalinos son los mejores para la mayoría de los cultivos [Graetz, 1982].

La reacción del suelo condiciona de forma decisiva no sólo la vida de los microorganismos y los procesos importantes en que ellos intervienen, sino también la mayor o menor asimilabilidad de muchos elementos químicos que para la planta son esenciales, y la de otros que a determinadas concentraciones pueden resultar tóxicos y producir en ella graves alteraciones.

A.6.1. El pH y la disponibilidad de nutrientes

La relación general entre el pH del suelo y la disponibilidad de los elementos esenciales se muestra en la Figura A.5.

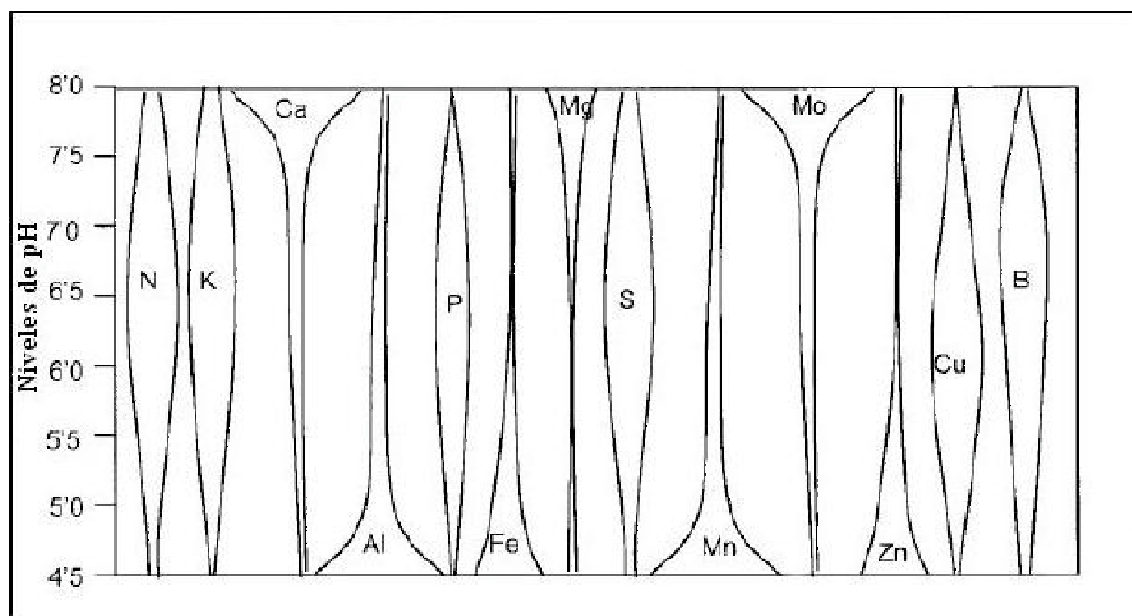


Figura A.5: Disponibilidad de nutrientes en función del pH del suelo.

Al considerar las relaciones expuestas los puntos más interesantes a resaltar son:

1. La solubilidad de las sales amónicas y nítricas es elevada en todo el intervalo de pH que puede presentar el suelo.
2. La disponibilidad del fósforo disminuye a pH inferior a 6,5, debido a que el hierro y el aluminio son más solubles cuanto menor es el pH, provocan la precipitación del

fósforo como fosfatos insolubles. A pH= 6.5, las cantidades de hierro y aluminio solubles son muy pequeñas, con lo que la citada precipitación se reduce. Entre 6.5 y 7, la utilización del fósforo es máxima. A pH superior a 7.5 el calcio provoca su precipitación. Por encima de 8.5, el exceso de sales sódicas contribuye a su solubilización.

3. La solubilidad del potasio y de los compuestos de azufre es, al igual que en el caso del nitrógeno, alta en todos los niveles de pH considerados, aunque la cantidad de azufre en condiciones muy ácidas disminuye debido a las pérdidas por lixiviación.
4. El calcio y el magnesio son más asimilables a valores de pH elevados. La acidez alta provoca su lixiviación, y ello justifica su menor disponibilidad en estas condiciones.
5. El hierro, manganeso, calcio y cinc, son altamente disponibles a pH inferior a 5. Al aumentar el pH tienden a insolubilizarse bajo la forma de hidróxidos, de tal forma que en la zona alcalina sus posibilidades de utilización son extraordinariamente escasas.
6. El boro presenta su máximo de solubilidad en el intervalo de pH=5- 7, y se reduce cuando el pH es mayor a 8.
7. El molibdeno presenta un comportamiento inverso al hierro y aluminio. A valores de pH bajos precipita con estos elementos, y a valores de pH altos presenta una gran disponibilidad al pasar a la forma de molibdatos solubles.

Considerando todas estas alteraciones en su conjunto, puede decirse que un pH entre 6 y 7 es el mejor para la más fácil asimilación de los elementos nutrientes [Simon Navarro Blaya, 2003].

A.7. Agua y aire

Los poros entre las partículas y agregados del suelo proporcionan espacios no sólo para las raíces sino también para el agua y el aire. Los poros grandes contienen especialmente aire, los pequeños agua. Los poros grandes representan además un depósito para el agua. En condiciones de una estructura amigajonada estable, estos poros grandes pueden llenarse de agua durante una precipitación. Debido a la absorción del agua por las plantas y como resultado de la percolación del agua hacia el subsuelo, estos poros se airean, dando lugar a un intercambio de aire en el suelo.

Un suelo bien aireado, esto es, con aire en los poros grandes y agua suficiente en los poros pequeños, ofrecen un buen ambiente para el desarrollo de las raíces y para la actividad microbiana. Para mantener tal ambiente, se deben efectuar operaciones de labranza apropiadas y a tiempo.

El intercambio de aire, o sea, la aireación del suelo es también importante para mantener la composición química del aire en equilibrio. La descomposición de la materia

orgánica y de los compuestos del nitrógeno pueden producir ciertos constituyentes tóxicos del aire del suelo, que pueden alcanzar niveles excesivos. Esto sucede en condiciones de mal drenaje y por la formación de costras. En tales condiciones, el desarrollo y la actividad de las raíces de las plantas y de los microorganismos se paralizan.

La temperatura del suelo no solo depende de la temperatura de la atmósfera, sino de la proporción entre las cantidades de aire y de agua en el suelo y del intercambio de aire. Suelos saturados de agua se mantienen fríos. Suelos con buena proporción de aire y una adecuada aireación alcanzan más rápidamente una temperatura suficientemente alta, para estimular la germinación de las semillas y el crecimiento de la planta.

El agua en el suelo constituye un ingrediente vital para las plantas, mantiene los elementos nutritivos en solución que es la única forma en que las plantas pueden absorberlos.

El agua tiene un movimiento más vertical que lateral en el suelo. Por lo tanto, un sistema radicular bien profundo puede utilizar efectivamente la corriente del agua subterránea que, de otra manera se pierde.

Respecto de la retención de agua, los suelos arcillosos retienen mayor cantidad de agua que los arenosos, la materia orgánica contribuye también en la capacidad de retención del suelo.

En la relación con la evaporación del agua ésta se reduce también, en forma eficiente, mediante la labranza entre hileras de plantas, manteniendo suelta la capa superficial de la tierra. Esta capa suelta funciona como protectora.

El uso de agua por parte de la planta será más económico si contiene nutrientes en una concentración adecuada. Cuando estas concentraciones son menores, las plantas deben absorber un mayor volumen de agua, para obtener iguales cantidades de nutrientes.

Una estructura desfavorable del suelo impide la filtración de agua, especialmente en suelo con un alto contenido de arcilla. En estos suelos, el agua permanece durante muchos días en el campo. El agua encharcada tiene un efecto desastroso en el crecimiento de cultivos dado que impide la renovación necesaria del aire en el suelo. El agua también provoca la reducción de la temperatura en el suelo, la formación de las sustancias tóxicas y paraliza la descomposición de la materia orgánica. Los suelos encharcados no son capaces de proveer el aire que necesitan las raíces de las plantas. Las plantas que carecen de aire no pueden desarrollarse.

Además, durante precipitaciones fuertes, una gran cantidad de agua corre a través de la superficie arrastrando consigo partículas finas del suelo y nutrientes hacia terrenos más bajos [Graetz, 1982].

A.8. Muestras de suelos

Los análisis de suelos para determinar su contenido de nutrientes, requieren de la toma de buen número de muestras de suelos de las áreas. Las muestras deben remitirse a un laboratorio para que sean examinadas químicamente.

La calidad de los resultados del laboratorio dependerá de la exactitud del método y del procedimiento de muestreo. Por lo tanto, es de suma importancia que cada muestra se tome de tal forma que represente realmente las condiciones de nutrientes del campo. La forma de tomar las muestras es la siguiente:

1. Dividir el campo. Un muestreo adecuado requiere de la división del campo en unidades de suelos uniformes en color, textura, topografía, profundidad y cultivo anterior. Un manejo diferente del cultivo requiere de muestras separadas, inclusive en el mismo suelo. Las áreas erosionadas y con vegetación raquítica deben ser muestreadas y evaluadas en forma separada.
2. Las muestras se pueden tomar con tubo, un taladro o una pala.
3. Se toman aproximadamente 35 muestras por hectárea, tratando de distribuir las tomas de modo que se tengan muestras de toda la unidad del suelo.
4. Si se utiliza una pala, es necesario primero hacer un hoyo en forma de V. Luego, se remueve de un lado una capa de tierra de 3 cm de grueso. Después se elimina la tierra de ambos lados del hoyo. Con la pala se toma una muestra del suelo en el centro del hoyo.
5. Se mezclan las muestras en un cubo limpio. Las muestras tomadas de diferentes lugares de una unidad de suelo se mezclan adecuadamente para obtener una cantidad representativa, que debe ser de 1 kg.
6. El kilogramo de suelo mezclado se recoge con una bolsa o caja limpia, indicando el nombre, la dirección de la granja y el número o letra de identificación del campo.

La mezcla se envía al laboratorio con las indicaciones del nombre y la dirección de la granja, y el número o letra de identificación del campo.

Además de las indicaciones en el paquete, la muestra de suelo debe de acompañarse de una hoja informativa con detalles tales como la rotación de cultivos, preparación del suelo, fertilización, cultivo y producción. Esta información es tan importante como la misma muestra para el análisis del suelo y la interpretación del mismo.

Los extensionistas pueden ayudar y aconsejar a los agricultores a escoger los procedimientos apropiados para recolectar, empacar y enviar las muestras [Graetz, 1982].

A.9. Análisis de suelos

Los análisis químicos de laboratorio, en muestras de suelo tamizadas a 2 mm, constituyen la metodología más clásica para caracterizar un suelo. Se han utilizado para determinar los elementos constituyentes, principalmente la fertilidad química y las sustancias contaminantes, entre otros aspectos [Jaime Porta, 1999].

El análisis de suelo es una herramienta valiosa del manejo de suelos. Un análisis de suelos hecho en un laboratorio bien controlado, puede determinar el contenido de nutrientes disponibles a la planta, así como la capacidad nutritiva del suelo estudiado.

Para que el agricultor haga un uso óptimo de tierra y de sus condiciones climáticas para la producción de cultivos, es importante que conozca la reacción del suelo y sus niveles nutritivos. Con este conocimiento y con las recomendaciones dadas por el laboratorio de suelos, el agricultor puede decidir cuánto debe gastar para obtener los resultados deseados.

El informe del análisis de suelo contiene información sobre los valores del pH y del contenido de materia orgánica, así como de fósforo y potasio disponibles de la planta. El laboratorio dará también los contenidos del calcio y de magnesio en los lugares donde se les requiera.

La información de los análisis se complementa con una interpretación que expresa los niveles de los nutrientes individuales valorados como bajos, medios o altos.

El informe acaba con recomendaciones para el uso de fertilizantes y cal para los cultivos en las tierras investigadas. Aquí se incluyen también sugerencias relacionadas con los tipos adecuados de fertilizantes, las cantidades de cal, y su aplicación correcta.

Las investigaciones de laboratorio en relación con los micronutrientes son más complicadas. Tales investigaciones proporcionan datos sobre contenidos de éstos, justamente con la interpretación y recomendaciones para tomar medidas correctivas.

Los análisis de suelo se realizan cada 3 o 4 años. Si estos son debidamente registrados, proporcionan una información excelente sobre los cambios en los niveles de fertilidad, sobre la existencia de nutrientes residuales y sobre la probabilidad de un desbalance de nutrientes [Graetz, 1982].

A.10. Crecimiento de las plantas

Factores para el crecimiento de las plantas. El suelo puede ser visto como una mezcla de partículas de minerales y materia orgánica de medida variada y composición en lo que respecta para el crecimiento de la planta. Las partículas ocupan aproximadamente la mitad del volumen de suelo. El resto del volumen de suelo es espacio poroso, compuesto de poros de variadas formas y medidas. El espacio en los poros contiene el aire y agua además de servir como canales para el movimiento del aire y del agua. Los espacios de los poros son utilizados como pistas para pequeños animales y son avenidas para la extensión y crecimiento de las raíces. Las raíces ancladas en el suelo son el soporte de las plantas además de absorber el agua y nutrientes. Para el buen crecimiento de la planta. El medio ambiente de la raíz-suelo debe de estar libre de los factores inhibitorios. Las tres cosas esenciales que las plantas absorben del suelo y utilizan son: (1) agua que se evapora principalmente en las hojas de la planta, (2) nutrientes y (3) oxígeno para la respiración de las raíces.

Una de las funciones más obvias del suelo es proporcionar a la planta el soporte necesario para que éstas crezcan y se mantengan en pie. Por otro lado, las plantas

necesitan de ciertos elementos esenciales para completar su ciclo de vida. Ningún otro elemento puede sustituir por completo estos elementos. Se consideran por lo menos 16 elementos esenciales para el crecimiento de las plantas vasculares. Carbono, hidrógeno y oxígeno se combinan en reacciones polisintéticas y son obtenidos del aire y del agua. Estos tres elementos componen el 90% o más de la materia seca de las plantas. Los 13 elementos restantes se obtienen en gran parte del suelo. El nitrógeno (N), Fosforo (P), Potasio (K), Calcio (Ca), Magnesio (Mg), y Azufre(S) son requeridos relativamente en grandes cantidades y son referenciados como macro nutrientes. Los elementos requeridos en cantidades relativamente pequeñas son llamados micronutrientes. Ellos incluyen el Boro (B), Cloro (Cl), Cobre (Cu), Hierro (Fe), Molibdeno (Mn) y Zinc (Zn). El Cobalto (Co) es un micronutriente que es necesario solo para algunas plantas. La deficiencia de algún elemento en la planta tiende a mostrar síntomas que son únicos para ese elemento [Roy L. Donahue, 1981].

Apéndice B

Espectroscopía

Las interacciones de la radiación con la materia son el tema de la ciencia denominada **espectroscopía**. Los métodos analíticos espectroscópicos se fundamentan en medir la cantidad de radiación que producen o absorben las moléculas o átomos de interés. Es posible clasificar los métodos espectroscópicos según la región del espectro electromagnético utilizado para la medida. Las regiones del espectro que se han utilizado abarcan los rayos gamma, rayos X, radiación ultravioleta (UV), radiación infrarroja (IR), microondas y radiofrecuencias (RF). De hecho, el uso actual del término espectroscopía amplía su significado para incluir técnicas que ni siquiera abarcan la radiación electromagnética, como las espectroscopias acústica, de masas y de electrones.

La espectroscopía ha tenido una función vital en el desarrollo de la teoría atómica moderna. Además, los métodos espectroquímicos se han convertido quizás en las herramientas más empleadas para dilucidar la estructura molecular y para la determinación cuantitativa y cualitativa de compuestos orgánicos e inorgánicos [Douglas A. Skoog, 2005].

B.1. Radiación electromagnética

La radiación electromagnética es una forma de energía que se transmite por el espacio a enorme velocidad. Se denomina luz a la radiación electromagnética en las regiones del UV/visible, y en ocasiones la región IR, si bien el sentido estricto del término abarca sólo la radiación visible. La radiación electromagnética puede describirse como una onda con propiedades de longitud de onda, frecuencia, velocidad y amplitud.

El modelo de onda no explica fenómenos relacionados con absorción y emisión de la energía radiante. En relación con estos procesos, se puede considerar a la radiación electromagnética como paquetes discretos de energía o partículas, llamados **fotones** o **cuantos**. Estas dos consideraciones de la radiación como partículas y ondas no son excluyentes entre sí, sino más bien complementarias. De hecho, la energía de un fotón es directamente proporcional a su frecuencia [Douglas A. Skoog, 2005].

B.2. Propiedades ondulatorias de la radiación electromagnética

Para muchos fines la radiación electromagnética, se representa como un campo eléctrico y otro magnético que están en fase, con oscilaciones sinusoidales en ángulo recto respecto uno del otro y respecto a la dirección de propagación. La figura B.1 es una representación de este tipo para un rayo individual de una radiación electromagnética polarizada en el plano. Polarizada en el plano significa que todas las oscilaciones tanto el campo eléctrico como del magnético están en solo plano. La figura B.2 es una representación bidimensional de la componente eléctrica del rayo de la figura B.1. En esta figura, el campo eléctrico se representa como un vector cuya longitud es proporcional a la fuerza del campo. La abscisa de esta representación gráfica puede ser el tiempo, cuando la radiación atraviesa un punto fijo del espacio, o la distancia cuando el tiempo se mantiene constante [Douglas A. Skoog, 2001].

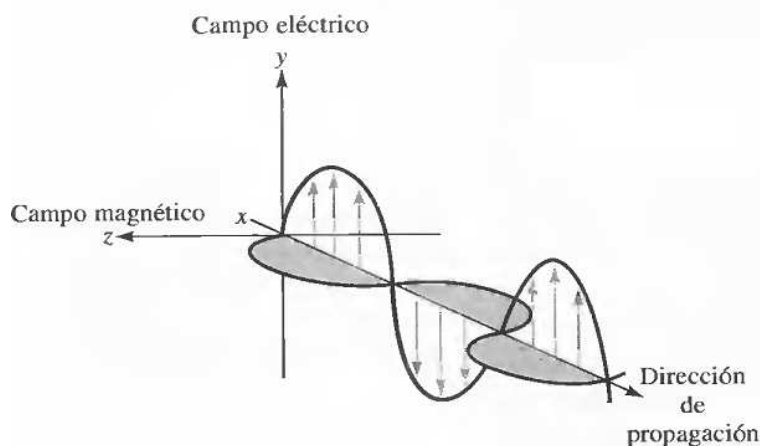


Figura B.1: Onda polarizada plana que se propaga por el eje x .

B.2.1. Parámetros ondulatorios

En la figura B.2, se muestra la amplitud A de una onda sinusoidal como la longitud del vector eléctrico en el máximo de la onda. El tiempo, en segundos, necesarios para el paso de máximos o mínimos sucesivos por un punto fijo en el espacio se denomina periodo de la radiación, T . La frecuencia ν es el número de oscilaciones del campo por segundo y es igual a $1/T$. Otro punto de interés es la longitud de onda, λ , que es la distancia lineal entre dos puntos equivalentes de ondas sucesivas (por ejemplo, máximos o mínimos sucesivos) [Douglas A. Skoog, 2001].

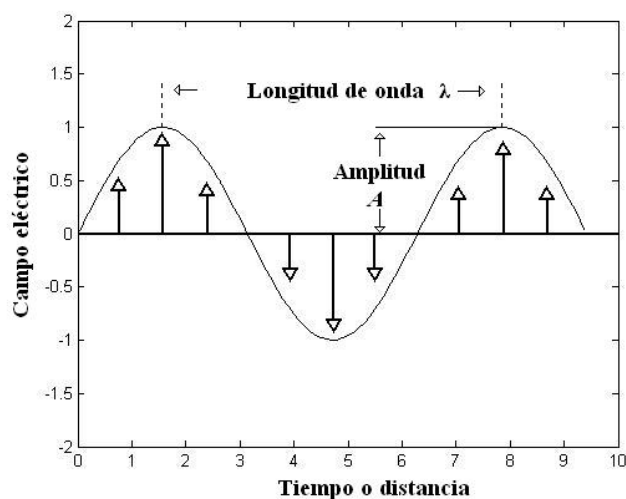


Figura B.2: Oscilaciones del campo eléctrico.

B.2.2. Descripción matemática de una onda

Si se toma el tiempo como una variable, la onda en la figura B.2 puede definirse mediante la ecuación de una onda senoide, o sea.

$$y = A \sin(\omega t + \phi)$$

En la que y es el campo eléctrico, A es la amplitud o valor máximo de y , t es el tiempo, y ϕ es el ángulo de fase. La velocidad angular del vector ω se relaciona con la frecuencia de la radiación ν por medio de la ecuación

$$\omega = 2\pi\nu$$

Sustituyendo esta relación tenemos,

$$y = A \sin(2\pi\nu t + \phi)$$

[Douglas A. Skoog, 2001].

B.3. Espectro electromagnético

El espectro electromagnético abarca un intervalo enorme de longitudes de onda y de frecuencias (y así como de energías). De hecho, el intervalo es tan grande que se necesita una escala logarítmica para representarlo. La figura B.3 también describe cualitativamente las principales regiones espectrales. Las divisiones se basan en los métodos que se precisan para generar y detectar las diversas clases de radiación. Los métodos

espectroquímicos que utilizan no sólo la radiación visible sino también la radiaciones ultravioleta e infrarroja se denominan con frecuencia métodos ópticos.

En la tabla B.1 se aprecian los intervalos de longitud de onda y de frecuencia de las regiones del espectro que interesan con fines analíticos, así como los nombres de los diversos métodos espectroscópicos asociados con cada uno. La última columna de la tabla indica los tipos de transiciones cuánticas nucleares, atómicas o moleculares que constituyen el fundamento de las distintas técnicas espectroscópicas [Douglas A. Skoog, 2001].

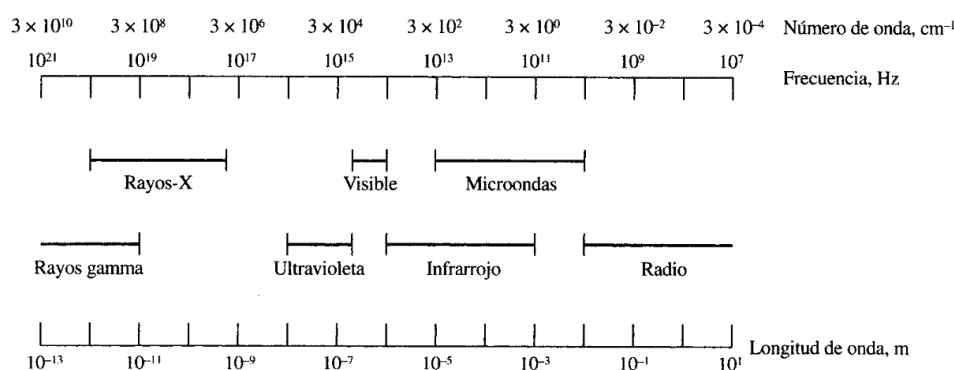


Figura B.3: Espectro Electromagnético.

B.4. La luz visible

La luz visible es una radiación electromagnética a la cual es sensible el ojo humano. La sensibilidad de los observadores puede variar, pero los humanos típicos pueden observar la radiación en la gama de las longitudes de onda de 400 nm a 700 nm. La fuente más familiar de luz visible es el sol. Su superficie emite radiación en todo el espectro electromagnético, pero su radiación más intensa está en la región que definimos como visible, y la intensidad radiante del Sol tiene su pico a unos 550 nm.

Todos los objetos emiten radiación electromagnética, llamada **radiación térmica**, debido a su temperatura. Los objetos como el Sol, cuya radiación térmica es visible se llaman **incandescentes**. Otros objetos incandescentes comunes son los filamentos de los focos de luz ordinarios y el rescoldo reluciente de un fuego de carbón vegetal. También es posible que ciertos objetos fríos emitan luz; este fenómeno se llama **luminiscencia**. Entre algunos ejemplos están los tubos fluorescentes comunes.

Los objetos luminiscentes pueden clasificarse en dos categorías que dependen de la duración de la emisión de la luz una vez que se haya suprimido la fuente de excitación. Los objetos en que la emisión de luz cesa de inmediato (dentro de 10^{-8} s) después de haber sido retirada la excitación se llaman **fluorescentes**, como en el caso de la lámpara fluorescente. Los objetos que continúan luciendo durante más de 10^{-8} después de que la fuente de la excitación fue retirada (como la carátula de un reloj) se llaman **fosforescentes** y el material que causa este efecto se llama **fósforo**.

Tabla B.1: Métodos espectroscópicos generales basados en la radiación electromagnética.

Tipo de espectroscopia	Intervalo habitual de longitud de onda	Intervalo habitual de número de onda, cm^{-1}	Tipo de transición cuántica
Emisión de rayos gamma	0.0005 - 1.4 Å	–	Nuclear
Absorción, emisión, fluorescencia y difracción de rayos x	0.1 - 100 Å	–	Electrones internos
Absorción ultravioleta del vacío	10 - 180 nm	1×10^6 a 5×10^4	Electrones de enlace
Absorción, emisión y fluorescencia ultravioleta visible	180 - 780 nm	5×10^4 a 1.3×10^4	Electrones de enlace
Absorción infrarroja y dispersión Raman	0.78 - 300 μm	1.3×10^4 a 3.3×10^1	Rotación/ Vibración de moléculas
Absorción de microondas	0.75 - 3.75 mm	13-27	Rotación de moléculas
Resonancia de espín electrónico	3 cm	0.33	Espín de los electrones en un campo magnético
Resonancia magnética nuclear	0.6 - 10 m	1.7×10^{-2} a 1×10^3	Espín de los núcleos en un campo magnético

La luminiscencia puede tener una variedad de causas. Cuando la energía que excita a los átomos se origina a partir de una reacción química, se le llama **quimioluminiscencia**. A menudo el efecto ocurre en seres vivos como en las luciérnagas y muchos organismos marinos en cuyo caso se le llama **bioluminiscencia**. Cuando ciertos cristales, por ejemplo, de azúcar, son triturados, también emiten luz; el efecto llamado, **triboluminiscencia**. Otras causas de luminiscencia incluyen a las corrientes eléctricas (relámpagos o diodos emisores de luz LED)[David Halliday, 1994].

B.5. Naturaleza de las partículas de la luz

En muchos tipos de interacciones de la radiación con la materia, es de utilidad considera la luz como **fotones** o **cuantos**. Es posible relacionar la energía de un fotón con su longitud de onda, frecuencia y número de onda, mediante la ecuación $E = h\nu = hc/\lambda$. Donde h es la constante de Planck (6.63×10^{-34}). La longitud de onda guarda una relación proporcional inversa con la energía. La potencia de un haz de radiación es directamente proporcional al número de fotones por segundo [Douglas A. Skoog, 2005].

B.6. Estados de energía de las especies químicas

La teoría cuántica fue propuesta por primera vez en 1900 por Max Planck, un físico alemán, para explicar las propiedades de la radiación emitida por los cuerpos calientes. La teoría más tarde se amplió para racionalizar otros tipos de procesos de emisión y absorción. Dos importantes postulados de la teoría cuántica incluyen:

- Los átomos, iones, y moléculas sólo pueden existir en ciertos estados discretos, caracterizados por cantidades definidas de energía. Cuando una especie cambia su estado, absorbe o emite una cantidad de energía exactamente igual a la diferencia de energía entre los estados.
- Cuando los átomos, iones o moléculas absorben o emiten radiación al realizar la transición de un estado de energía a otro, la frecuencia ν o la longitud de onda λ de la radiación se relaciona con la diferencia de energía entre los estados por la ecuación $E_1 - E_0 = h\nu = hc/\lambda$.

Donde E_1 es la energía del estado superior y E_0 la energía del estado inferior. Los términos c y h son la velocidad de la luz y la constante de Planck, respectivamente.

El estado de energía más bajo de un átomo o molécula es su estado fundamental. Los estados de energía superiores se denominan estados excitados. Generalmente a temperatura ambiente, las especies químicas se encuentran en su estado fundamental [Douglas A. Skoog, 2001].

B.7. Emisión de radiación

La radiación electromagnética se origina cuando las partículas excitadas (átomos, iones o moléculas) se relajan a niveles de menor energía cediendo su exceso de energía en forma de fotones. La excitación puede producirse por diversos medios, tales como (1) el bombardeo con electrones u otras partículas elementales, que generalmente conduce a la emisión de rayos X; (2) la exposición a chispas de corriente alterna o al calor de una llama, un arco o un horno, la cual produce radiación ultravioleta, visible o infrarroja; (3) la irradiación con un haz de radiación electromagnética, que produce radiación fluorescente.

La radiación emitida por una fuente excitada se caracteriza adecuadamente por medio de un espectro de emisión, que generalmente toma la forma de una representación gráfica de la potencia relativa de la radiación emitida en función de la longitud de onda o de la frecuencia [Douglas A. Skoog, 2001].

B.8. Absorción de radiación

Cuando la radiación atraviesa una capa de un sólido, un líquido o un gas, ciertas frecuencias pueden eliminarse selectivamente por absorción, un proceso en el que la energía electromagnética se transfiere a los átomos, iones o moléculas que componen la muestra. La absorción provoca que estas partículas pasen de su estado normal a temperatura ambiente, o estado fundamental, a uno o más estados excitados de energía superior.

De acuerdo con la teoría cuántica, los átomos, moléculas o iones sólo tienen un número limitado de niveles de energía discretos; de modo que para que se produzca la absorción de la radiación, la energía de los fotones excitadores debe coincidir exactamente con la diferencia de energía entre el estado fundamental y uno de los estados excitados de las especies absorbentes. Como estas diferencias de energía son características para cada especie, el estudio de las frecuencias de la radiación absorbida proporciona un medio para caracterizar los componentes de una muestra [Douglas A. Skoog, 2001].

B.8.1. Absorción atómica

El paso de radiación policromática ultravioleta o visible a través de un medio constituido por partículas monoatómicas, como mercurio o sodio gaseosos, produce la absorción de sólo unas pocas frecuencias bien definidas (véase figura B.4). La simplicidad relativa de dichos espectros se debe al número pequeño de posibles estados de energía de las partículas absorbentes.

La radiación ultravioleta y visible tiene la energía suficiente para producir transiciones únicamente de los electrones más externos o electrones enlazantes. Por otra parte las frecuencias de los rayos X son varios ordenes de magnitud más energéticas y son capaces de interactuar con los electrones más próximos al núcleo de los átomos. Los pi-

cos de absorción correspondientes a las transiciones electrónicas de estos electrones más internos se observan, por tanto, en la región de los rayos X [Douglas A. Skoog, 2001].

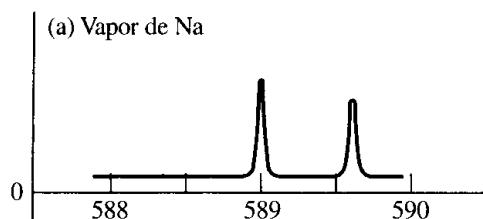


Figura B.4: Reflectancia Difusa.

B.8.2. Absorción molecular

Los espectros de absorción de las moléculas poliatómicas, especialmente en estado condensado, son considerablemente más complejos que los espectros atómicos, ya que el número de estados de energía de las moléculas es generalmente enorme si se compara con el de los átomos aislados. La energía E , asociada a las bandas de una molécula, está formada por tres componentes. Esto es, $E = E_{\text{electrónica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}}$, donde la $E_{\text{electrónica}}$ representa la energía electrónica de la molécula que proviene de los estados energéticos de sus distintos electrones enlazantes. El segundo término de la derecha se refiere a la energía total asociada al elevado número de vibraciones interatómicas presente en las especies moleculares. En general, una molécula tiene muchos más niveles cuánticos de energía vibracional que niveles electrónicos. Finalmente, la $E_{\text{rotacional}}$ es la energía debida a los distintos movimientos rotacionales dentro de una molécula; de nuevo, el número de estados rotacionales es mucho mayor que el número de estados vibracionales. Así pues, para cada estado de energía electrónica de una molécula, generalmente existen varios estados vibracionales posibles y, a su vez, para cada uno de estos estados vibracionales, son posibles numerosos estados rotacionales. En consecuencia, el número de posibles niveles de energía para una molécula es normalmente de unos órdenes de magnitud mayor que para una partícula atómica.

La figura B.5 es una representación gráfica de los niveles de energía asociados a unos pocos de los numerosos estados electrónicos y vibracionales de una molécula. La línea gruesa llamada E_0 representa la energía electrónica de la molécula en su estado fundamental (su estado de mínima energía electrónica); las líneas llamadas E_1 E_2 representan las energías de dos estados electrónicos excitados. Se muestran varios de los muchos niveles de energía vibracional (e_0, e_1, \dots, e_n) para cada uno de estos estados electrónicos.

Como puede verse en la figura B.5, la diferencia de energía entre el estado fundamental y un estado electrónico excitado es, en comparación, mayor que las diferencias de energía entre los niveles vibracionales de un estado electrónico dado (las dos suelen diferir en un factor de 10 a 100).

Las flechas de la figura B.5(a), indican algunas de las transiciones resultantes de la absorción de radiación. La radiación visible provoca la excitación de un electrón desde E_0 hasta cualquiera de los n niveles vibracionales asociados a E_1 (en la figura B.5 sólo se muestran cinco de los n niveles vibracionales). Las posibles frecuencias de absorción vienen dadas por n ecuaciones, cada una del tipo $\nu_i = 1/h(E_1 + e'_i - E_0)$ donde $i = 0, 1, 2, \dots, n$.

Análogamente, si el segundo estado electrónico tiene m niveles vibracionales (cuatro de los cuales se representan), las posibles frecuencias de absorción para la radiación ultravioleta vienen dadas por m ecuaciones tales como $\nu_i = 1/h(E_1 + e''_i - E_0)$ donde $i = 0, 1, 2, \dots, m$.

Finalmente, como se muestra en la figura B.5(a) la radiación menos energética del infrarrojo cercano y medio sólo puede originar transiciones entre los k niveles vibracionales del estado fundamental. En este caso, las k posibles frecuencias de absorción vienen dadas por k ecuaciones, que pueden formularse como $\nu_i = 1/h(e_i - e_0)$ donde $i = 1, 2, 3, \dots, k$.

Aunque no se muestren en la figura B.5, están asociados a cada nivel vibracional varios niveles rotacionales de energía. La diferencia de energía entre los niveles rotacionales de energía es pequeña comparada con la de los niveles vibracionales. Las transiciones entre un estado fundamental y un estado rotacional excitado se producen con radiaciones dentro del intervalo 0.01-1 cm, en el cual se incluyen las radiaciones de microondas y del infrarrojo lejano.

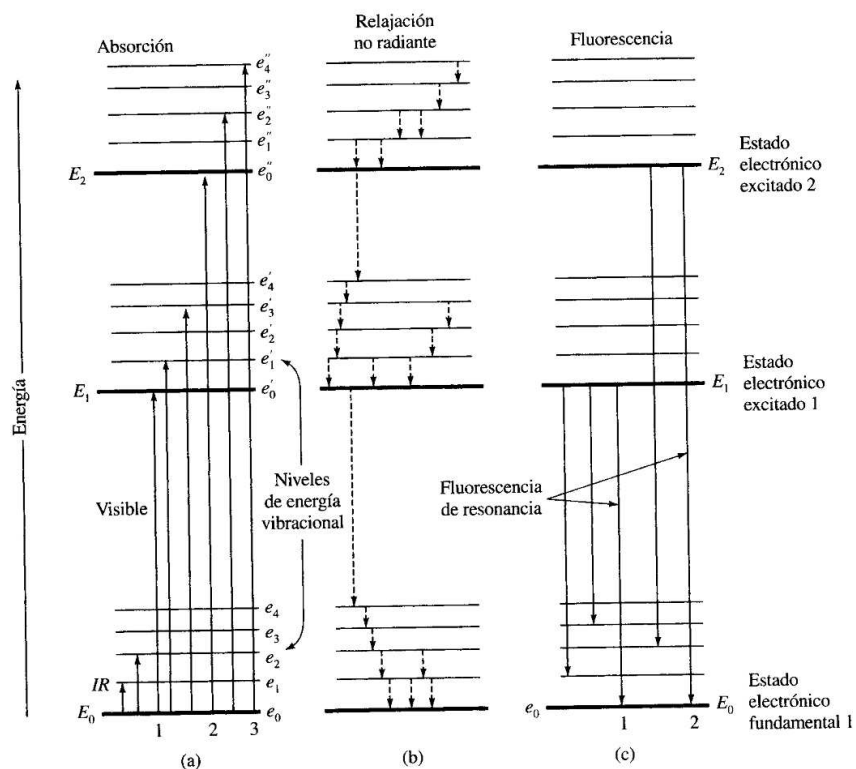
A diferencia de los espectros de absorción atómicos, que consisten en una serie de líneas agudas y bien definidas, los espectros moleculares de las regiones ultravioleta y visible se caracterizan normalmente por bandas de absorción que a menudo abarcan un intervalo considerable de longitudes de onda (ver figura B.6). El espectro de una molécula suele consistir en una serie de líneas de absorción muy próximas entre sí que constituyen una **banda de absorción**, como las mostradas en la figura B.6 para el vapor de benceno [Douglas A. Skoog, 2001].

B.9. Proceso de relajación

En general, el tiempo de vida de un átomo o de una molécula excitados por absorción de radiación es breve, ya que existen diversos procesos de relajación que les permite regresar al estado fundamental [Douglas A. Skoog, 2001].

B.9.1. Relajación no radiante

Como se muestra en la figura B.5(b), la relajación no radiante implica la pérdida de energía a través de una serie de pequeñas etapas, en las que la energía de excitación se transforma en energía cinética al colisionar con otras moléculas. Se produce un pequeño aumento de la temperatura del sistema.



Diagramas parciales de niveles de energía de una molécula orgánica fluorescente.

Figura B.5: Niveles de energía.

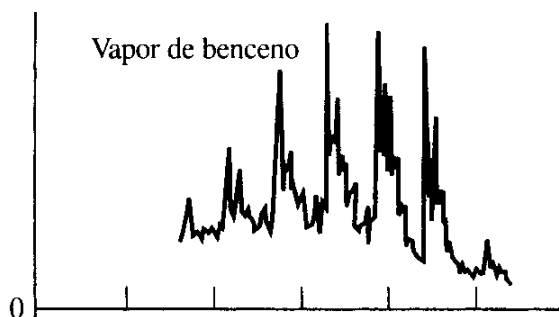


Figura B.6: Banda de absorción del benceno.

Como se muestra en la figura B.5(c), la relajación también se puede producir por emisión de radiación fluorescente [Douglas A. Skoog, 2001].

B.9.2. Relajación por fluorescencia y fosforescencia

La fluorescencia y la fosforescencia son procesos de emisión, de importancia analítica, en los que los átomos o las moléculas se excitan mediante la absorción de un haz de radiación electromagnética; la emisión radiante se produce cuando las especies excitadas regresan al estado fundamental. La fluorescencia sucede más rápidamente que la fosforescencia y generalmente finaliza unos $10^{-5}s$ después del inicio de la excitación. La emisión de fosforescencia tiene lugar durante períodos más largos de $10^{-5}s$ y, de hecho, puede continuar durante minutos o incluso horas después de que la irradiación haya cesado. La fluorescencia y la fosforescencia se observan más fácilmente a un ángulo de 90 grados respecto al haz de excitación.

La **fluorescencia de resonancia** describe el proceso en el que la radiación emitida tiene la misma frecuencia que la radiación empleada para la excitación. Las líneas marcadas con 1 y 2 en las figuras B.5(a) y B.5(c) ilustran la fluorescencia de resonancia. En este caso, la especie se excita a los estados de energía E_1 o E_2 mediante una radiación que tiene una energía igual a $(E_1 - E_0)$ o $(E_2 - E_0)$. Después de un breve período, se produce la emisión de una radiación de idéntica energía, como se indica en la figura B.5(c). La fluorescencia de resonancia se produce más frecuentemente en átomos en estados gaseoso, que no tienen estados vibracionales de energía superpuestos a niveles electrónicos de energía.

La fluorescencia no resonante se produce por irradiación de moléculas en disolución o en estado gaseoso. Como se muestra en la figura B.5(a), la absorción de la radiación promueve a las moléculas a cualquiera de los distintos niveles vibracionales asociados a los dos niveles electrónicos excitados. Sin embargo, los tiempos de vida de estos estados vibracionales excitados son tan sólo de unos $10^{-15}s$, tiempo que es mucho más pequeño que los tiempos de vida de los estados electrónicos excitados $10^{-8}s$. Por tanto, por término medio, la relajación vibracional ocurre antes que la relajación electrónica. En consecuencia, la energía de la radiación emitida es menor que la de la radiación absorbida en una cantidad igual a la energía vibracional de excitación. Por ejemplo, para la absorción señala con un 3 en la figura B.5(a), la energía absorbida es igual a $(E_2 - E_0 + e_4'' - e_0'')$, mientras que la energía de la radiación fluorescente de nuevo viene dada por $(E_2 - E_0)$. Así, la radiación emitida tiene una frecuencia menor o una longitud de onda mayor que la radiación de excitación de la fluorescencia. Este desplazamiento de la longitud de onda a frecuencias menores se denomina a veces **desplazamiento de Stokes**. La fluorescencia de las moléculas puede ir acompañada tanto de radiación de resonancia como no resonante, aunque esta última tiende a predominar, ya que el número de estados excitados vibracionales es mucho mayor. La fosforescencia se produce cuando una molécula excitada se relaja a un estado electrónico excitado metaestable (denominado **estado triplete**), que tiene un promedio de tiempo de vida mayor de unos $10^{-5}s$ [Douglas A. Skoog, 2001].

B.10. Medidas espectroscópicas

Los espectroscopistas emplean la interacción de la radiación con la materia para obtener información sobre muestras. Diversos elementos químicos han sido descubiertos mediante espectroscopía. Habitualmente la muestra se estimula en cierto modo al aplicar energía en la forma de calor, energía eléctrica, luz, partículas o una reacción química. Antes de la aplicación del estímulo, el analito está predominantemente en su estado de energía más bajo, o **estado fundamental**. Posteriormente, el estímulo hace que alguna especie del analito experimente una transición a un estado de mayor energía o **estado excitado**. Se obtiene información sobre el analito al medir la radiación electromagnética emitida conforme regresa al estado fundamental o al cuantificar la radiación electromagnética que se absorbe como resultado de la excitación.

La figura 2.2 ilustra los procesos relacionados con la espectroscopía de emisión y quimioluminiscencia. Aquí el analito se estimula con calor, energía eléctrica o reacción química. La **espectroscopía de emisión** suele abarcar métodos en los que el estímulo es el calor o energía eléctrica, mientras que la espectroscopía de quimioluminiscencia se basa en la excitación del analito con una reacción química. En ambas técnicas la medida de la energía radiante emitida conforme el analito vuelve al estado fundamental aporta información sobre su identidad y concentración. Los resultados de estas medidas suelen expresarse gráficamente con un **espectro** que es una gráfica de la radiación emitida en función de la frecuencia o longitud de onda.

Son varios los procesos posibles cuando se estimula la muestra con la aplicación de una fuente externa de radiación electromagnética. Por ejemplo puede darse la dispersión o reflexión de la radiación. Lo importante es que una parte de la radiación incidente se puede absorber y por tanto estimular una parte de la especie del analito a un estado excitado, como se muestra en la figura 2.3. En la **espectroscopía de absorción**, se mide la cantidad de luz absorbida en función de la longitud de onda, lo que proporciona información cuantitativa y cualitativa sobre la muestra. En la **espectroscopía de fotoluminiscencia** (figura 2.4), lo que se cuantifica es la emisión de fotones después de la absorción. Las formas más importantes de fotoluminiscencia con fines analíticos corresponden a la **espectroscopía de fluorescencia** y **fosforescencia**[Douglas A. Skoog, 2005].

En la Figura 2.2(a), la muestra se excita con la aplicación de energía térmica, eléctrica o química. En estos procesos no participa energía radiante y, por tanto, se llaman procesos no radiantes. En el diagrama de nivel de energía de (b), las líneas de guiones con flecha hacia arriba simbolizan procesos de excitación no radiantes, mientras que las líneas continuas con flechas hacia abajo indican que el analito pierde su energía, con la emisión de un fotón. En (c), el espectro resultante se muestra como una medida de la energía radiante emitida, P_E , en función de la longitud de onda λ [Douglas A. Skoog, 2005].

Se puede observar en la Figura 2.3 que la radiación de la energía incidente P_O puede ser absorbida por el analito, lo que produce la transmisión de un haz de menor energía radiante, P . Para que pueda ocurrir la absorción, la energía del haz incidente debe

corresponder a una de las diferencias de energía que se muestran en (b). El espectro de absorción resultante aparece en (c) [Douglas A. Skoog, 2005].

Por otro lado, en la Figura 2.4 se muestra que la fluorescencia y la fosforescencia resultan de la absorción de radiación electromagnética seguida de disipación de la energía por emisión de radiación (a). La absorción puede causar en (b) la excitación del analito a los estados energéticos 1 o 2. Una vez excitado, el exceso de energía puede perderse por emisión de un fotón (luminiscencia, que se muestra como línea continua) o por procesos no radiantes (líneas discontinuas). La emisión ocurre en todas las direcciones, y las longitudes de onda emitidas (c) corresponden a las diferencias de energía entre los niveles de energía. La distinción principal entre la fluorescencia y la fosforescencia es la escala de tiempo de la emisión, ya que la fluorescencia se emite más rápido que la fosforescencia [Douglas A. Skoog, 2005].

B.10.1. Tipo de espectroscopias

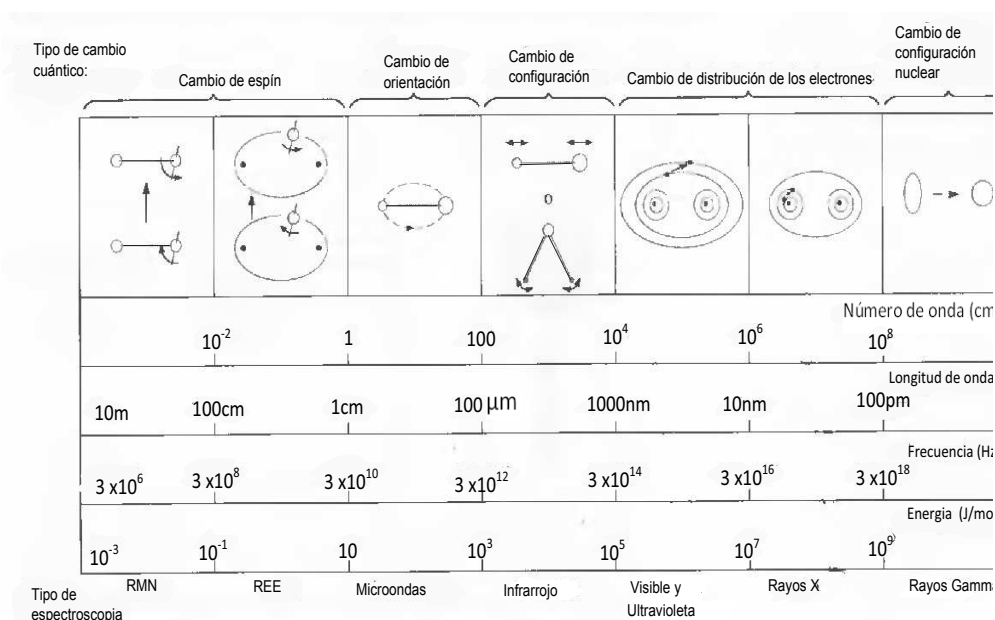


Figura B.7: Tipos de espectroscopias.

En la figura B.7, se muestran los distintos tipos de espectroscopía en base a las distintas regiones del espectro electromagnético. La interacción del analito con la radiación electromagnética puede originar los tipos de cambios mostrados en la Figura B.7. Se puede observar que las modificaciones de la distribución de electrones ocurren en la región UV/visible. El número de onda, longitud de onda, frecuencia, y energía son características que describen la radiación electromagnética. RMN = Resonancia magnética nuclear, REE = Resonancia de espín de electrones [Douglas A. Skoog, 2005].

B.11. Absorción de la radiación

Cada especie molecular puede absorber sus propias frecuencias características de radiación electromagnética, como se ilustra en la Figura 2.3. Este proceso transfiere energía a la molécula y disminuye la intensidad de la radiación electromagnética incidente. Así pues, la absorción de la radiación atenúa el haz en concordancia con la ley de absorción [Douglas A. Skoog, 2005].

B.11.1. Proceso de absorción

La ley de absorción, también llamada **ley de Beer-Lambert** o simplemente **ley de Beer**, indica cuantitativamente la forma en que el grado de atenuación depende de la concentración de las moléculas absorbentes y de la longitud del trayecto en el que ocurre la absorción. Cuando la luz atraviesa un medio que contiene un analito absorbente, disminuye su intensidad como consecuencia de la excitación del analito. Cuanto más largo sea el medio por el que pasa la luz (longitud del trayecto de la luz), en el caso de una solución del analito de concentración dada, existirán más moléculas o átomos absorbentes en el trayecto y, por tanto, mayor será la atenuación. Además, para una longitud de trayecto dada de la luz, cuanto mayor sea la concentración de los átomos o moléculas absorbentes, tanto mayor será la atenuación.

En la figura 2.5 se ilustra la atenuación de un haz paralelo de **radiación monocromática** a su paso por una solución absorbente con un grosor de b cm y concentración de c mol/L. Debido a las interacciones de los fotones con las partículas absorbentes, la fuerza radiante del haz se reduce de P_O a P . La **transmitancia** T de la solución es la fracción de radiación incidente que se transmite en la solución, como se muestra en la siguiente ecuación [Douglas A. Skoog, 2005].

$$T = P/P_O \quad (\text{B.1})$$

La **absorbancia** A de una solución se relaciona con la transmitancia de manera logarítmica, como lo indica la siguiente ecuación.

$$A = -\log(T) = \log(P_O/P) \quad (\text{B.2})$$

Obsérvese que se reduce la transmitancia a medida que aumenta la absorbancia de la solución.

En la Figura 2.5 la flecha más gruesa del haz incidente significa que la energía radiante es mayor que la que transmite la solución. La longitud de trayecto que atraviesa el rayo en la solución absorbente es b y la concentración c [Douglas A. Skoog, 2005].

En la Figura 2.6, se observa que las pérdidas por reflexión son posibles en todos los límites que separan materiales distintos. En este ejemplo, la luz cruza los siguientes límites, llamados interfaces: aire-vidrio, vidrio-solución, solución-vidrio y vidrio-aire [Douglas A. Skoog, 2005].

B.11.2. Ley de Beer

Según la ley de Beer, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de la especie absorbente c y a la longitud de trayecto b del medio de absorción, como se expresa en la siguiente ecuación:

$$A = \log(P_O/P) = abc \quad (\text{B.3})$$

Aquí, a es la constante de proporcionalidad llamada **absortividad**. Dado que la absorbancia es una cantidad sin unidades la absortividad debe tener unidades que eliminen a las de b y c .

Cuando se expresa la concentración de la ecuación anterior con moles por litro, y b en centímetros, la constante de proporcionalidad se llama absortividad molar y recibe el símbolo especial ϵ . Así,

$$A = \epsilon bc \quad (\text{B.4})$$

donde ϵ tiene las unidades $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [Douglas A. Skoog, 2005].

B.12. Espectros de absorción

Un espectro de absorción es una gráfica de la absorbancia frente a la longitud de onda, como se ilustra en la figura 2.7. La absorbancia también podría representarse frente al número de onda o frecuencia. Muchos espectrofotómetros de barrido modernos dan directamente estos espectros. En los instrumentos antiguos, a veces se muestra la transmitancia y se producen gráficas de T o $\% T$ frente a la longitud de onda. En ocasiones se utilizan gráficas con $\log A$ como ordenada. El eje logarítmico origina una pérdida de detalles espectrales, si bien es conveniente para comparar soluciones de concentraciones muy distintas. Una gráfica de la absortividad molar ϵ como función de la longitud de onda es independiente de la concentración y es característica para cada molécula. Estos espectros se emplean a veces en la identificación o confirmación de un compuesto. El color de la solución se relaciona con su espectro de absorción [Douglas A. Skoog, 2005].

En la Figura 2.7 los números junto a las curvas indican la concentración del manganeso (ppm). La especie absorbente es el ion permanganato, MnO_4^- ; la longitud de trayecto de la celda b es de 1.00cm. La gráfica de la absorbancia a la longitud de onda máxima de 525 nm frente a la concentración del permanganato es lineal, y por tanto el absorbente obedece a la ley de Beer [Douglas A. Skoog, 2005].

La radiación utilizada para un análisis colorimétrico debe ser el color complementario de la solución del analito. La tabla 2.2 muestra esta relación para algunas regiones del espectro visible [Douglas A. Skoog, 2005].

B.12.1. Absorción atómica

El paso de un haz de radiación ultravioleta o visible policromático a través de un medio que contiene átomos gaseosos se acompaña sólo de la atenuación de unas cuantas frecuencias debido a la absorción. El espectro consta de diversas líneas de absorción muy pronunciadas cuando se registra con un espectrómetro de muy alta resolución.

La figura B.8 muestra un diagrama parcial de niveles de energía del sodio, en el que se indican las transiciones de absorción atómica principales. Éstas se ilustran con flechas entre los niveles y abarcan la excitación del electrón exterior del sodio desde su orbital $3s$ del estado fundamental o a temperatura ambiente hasta los orbitales $3p$, $4p$ y $5p$. Estas excitaciones son el resultado de la absorción de fotones de radiación cuya energía guarda correspondencia exacta con las diferencias de energía entre los estados excitados y el estado fundamental $3s$. Las transiciones entre dos orbitales distintos se llaman transiciones electrónicas. Los espectros de absorción atómica generalmente no se registran, debido a las dificultades instrumentales. En su lugar, se mide la absorción atómica a una sola longitud de onda con una fuente monocromática [Douglas A. Skoog, 2005].

B.12.2. Absorción molecular

Las moléculas experimentan tres tipos de transiciones fotónicas cuando son excitadas por las radiaciones ultravioleta, visible o infrarroja. En el caso de las dos primeras radiaciones, la excitación abarca la promoción de un electrón de un orbital atómico o molecular de baja energía a otro de alta energía. Para que esto pueda ocurrir la energía $h\nu$ del fotón debe corresponder exactamente con la diferencia de energía entre los dos orbitales.

Además de las transiciones electrónicas, en la moléculas hay otros dos tipos de transición inducidos por radiaciones: **transiciones vibratorias** y **transiciones rotacionales**. Las primeras se deben a que la molécula tiene diversos niveles de energía fotónicos (o estados vibratorias) relacionados con los enlaces químicos que mantienen unida a la propia molécula.

La figura B.9 es un diagrama parcial de niveles de energía donde se muestran algunos procesos que ocurren cuando una especie poliatómica absorbe radiación infrarroja, visible y ultravioleta. Las energías E_1 y E_2 , que son dos de los distintos estados de excitación electrónica de una molécula, se muestran en relación con la energía del estado fundamental E_0 . Las energías relativas de algunos de los muchos estados vibratorias relacionados con cada estado electrónico se indican con las líneas horizontales menos pronunciadas.

Es posible tener una idea de la naturaleza de los estados vibratorios al imaginar el enlace de una molécula como un resorte vibratorio con átomos en ambos extremos. En la figura B.10a se muestran dos tipos de vibraciones por estiramiento. En cada vibración, los átomos primeros se acercan y luego se alejan entre sí. La energía potencial de tal sistema en cualquier instante varía según la magnitud de estiramiento o como presión del resorte. En el caso de un resorte común, la energía del sistema varía de forma

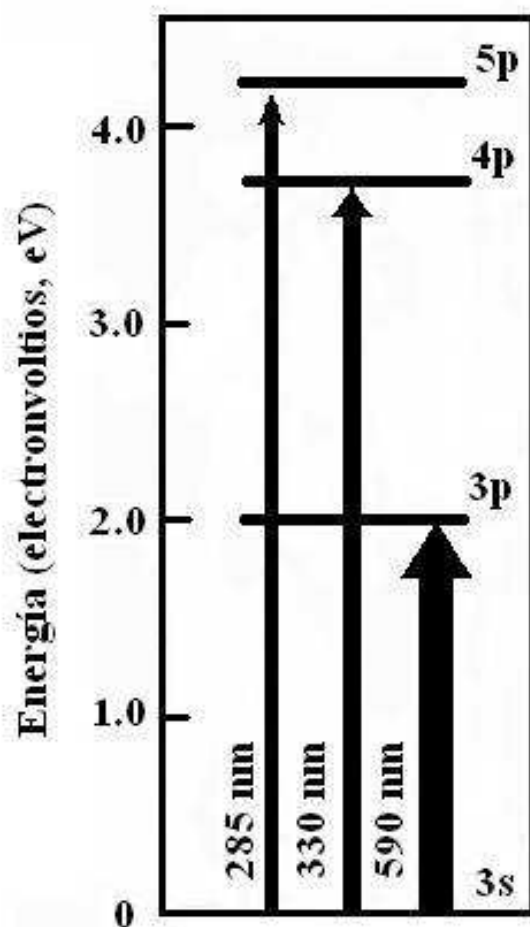


Figura B.8: Diagrama parcial de niveles de energía del sodio.

continúa y alcanza su máximo cuando el resorte se comprime o estira totalmente. En cambio, la energía de un sistema de resortes de dimensiones atómicas puede tener sólo ciertos niveles discretos, llamados niveles de energía vibratorios.

En la figura B.10b, se muestran otros cuatro tipos de vibraciones moleculares. La energía relacionada con estos estados vibratorios generalmente es distinta para cada uno, como también lo es la energía asociada a las vibraciones de estiramiento. Algunos niveles de energía vibratoria que guardan relación con cada uno de los estados electrónicos de una molécula se muestran con las líneas 1, 2, 3 y 4 de la figura B.9. (El nivel vibratorio mínimo se indica con 0) Se puede observar que las diferencias de energía entre los estados vibratorios son significativamente menores que entre los niveles de energía de los estados electrónicos (habitualmente, un orden de magnitud menor). Aunque no se muestran, las moléculas tienen diversos estados rotatorios fotónicos que se relacionan con el movimiento rotatorio de la molécula en torno a su centro de gravedad. Estos estados de energía rotacional se superponen a cada uno de los estados vibratorios

ilustrados en el diagrama. Las diferencias de energía entre dichos estados son menores, en un orden de magnitud respecto a la diferencia entre los estados vibratorios. Por tanto, la energía total E de una molécula puede representarse como

$$E = E_{\text{electrónica}} + E_{\text{vibratoria}} + E_{\text{rotatoria}} \quad (\text{B.5})$$

donde $E_{\text{electrónica}}$ es la energía relacionada con los electrones en los diversos orbitales exteriores de la molécula, $E_{\text{vibratoria}}$ es la energía de la molécula como un todo a causa de vibraciones interatómicas y $E_{\text{rotatoria}}$ es la energía que guarda relación con la rotación de la molécula alrededor de su centro de gravedad [Douglas A. Skoog, 2005].

Los diagramas de niveles de energía de la Figura B.9, muestran algunos de los cambios de energía ocurridos durante la absorción de radiación infrarroja (IR), visible (VIS) y ultravioleta (UV) por algún tipo de molécula. Se observa que para algunas moléculas la transición de E_0 a E_1 precisaría radiación UV en lugar de radiación visible. En el caso de otras moléculas, la transición de E_0 a E_2 ocurriría con radiación visible y no con radiación UV.

Los tipos de vibración molecular se observan en la Figura B.10, el signo positivo indica movimiento desde el plano de la página hacia el lector y el signo negativo movimiento en la dirección opuesta

B.12.3. Absorción infrarroja

En general, la radiación infrarroja carece de energía suficiente para causar transiciones electrónicas, si bien puede inducir transiciones de los estados vibratorio y rotacional relacionados con el estado electrónico fundamental de la molécula. Cuatro de estas transiciones se ilustran en la parte inferior izquierda de la figura B.9 ($\lambda 1$ a $\lambda 4$). A fin de que ocurra la absorción, la fuente debe emitir radiación cuyas frecuencias correspondan exactamente a la energía que indica la longitud de las cuatro flechas [Douglas A. Skoog, 2005].

B.12.4. Absorción de radiación ultravioleta y visible

Las flechas centrales de la figura B.9 indican que las moléculas consideradas absorben radiación visible de cinco longitudes de onda, con lo que se promueven electrones a los cinco estados vibratorios del nivel electrónico excitado E_1 . Los fotones ultravioleta, que son los de más energía, se requieren para producir la absorción correspondiente a las cinco flechas de la derecha.

Como lo muestra la figura B.9, la absorción molecular en las regiones ultravioleta y visible se compone de **bandas de absorción**, formadas por líneas que están muy juntas entre sí. Una molécula real tiene muchos más niveles de energía que los aquí mostrados, por lo que la banda de absorción característica abarca líneas muy numerosas. En una disolución, la especie absorbente está rodeada por el disolvente y la naturaleza de bandas de la absorción molecular suele difuminarse, ya que las colisiones tienden a dispersar la

energía de los estados cuánticos, con lo que se generan picos de absorción uniformes y continuos.

La figura B.11 muestra espectros visibles de la 1, 2,4,5-tetrazina obtenidos en tres condiciones distintas: en fase gaseosa, en solución de hexano y en solución acuosa. En la primera de ellas, se puede notar que las moléculas de tetrazina están separadas entre sí de manera suficiente para vibrar y girar con libertad, de modo que en el espectro aparecen numerosos picos de absorción individuales, que resultan de las transiciones entre los diversos estados vibratorios y rotacionales. Sin embargo, en solución de hexano y en solución acuosa las moléculas de tetrazina no giran con total libertad, de modo que no se observa una estructura fina en el espectro. Además, las colisiones e interacciones frecuentes de las moléculas de tetrazina y las moléculas de disolvente hacen que se modifique la energía de los niveles vibratorios de forma irregular, de modo que el espectro aparece como un solo pico. La tendencia de los espectros de la tetrazina en esta figura es característica de los espectros de otras moléculas registrados en condiciones similares [Douglas A. Skoog, 2005].

En la Figura B.11, el compuesto es la 1, 2, 4, 5-tetrazina. En (a), el espectro se muestra en la fase gaseosa, donde se observan muchas líneas debidas a las transiciones electrónicas, vibratorias y rotacionales. En un solvente no polar (b), se aprecian transiciones electrónicas, mientras que se ha perdido la estructura vibratoria y rotacional. En un solvente polar (c), las intensas fuerzas intermoleculares hacen que los picos electrónicos se mezclen en un solo pico de absorción uniforme máxima y continua.

B.13. Espectroscopía de reflectancia

La espectroscopía de reflectancia estudia la radiación reflejada por la muestra, la cual puede ser especular o difusa.

La reflectancia especular viene descrita por las leyes de fresnel y predomina cuando el material sobre el que se produce la reflexión tiene valores altos de los coeficientes de absorción para la longitud de onda incidente; cuando la penetración de la radiación es muy pequeña en comparación con la longitud de onda y cuando las dimensiones de la superficie reflectante son mucho mayores que la longitud de onda.

La reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones de la superficie como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión (figura 2.8) y predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son débilmente absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda.

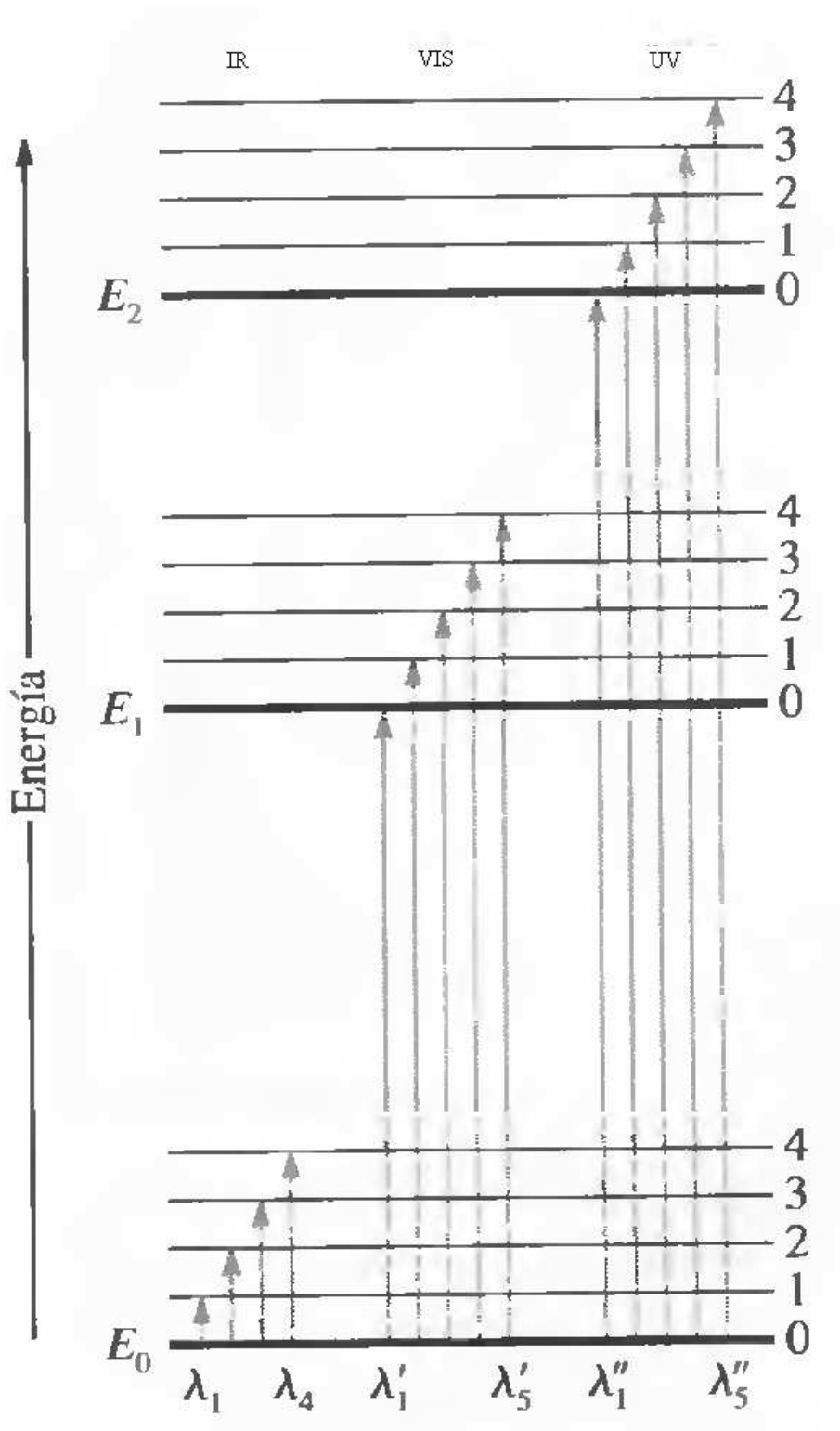


Figura B.9: Diagrama parcial de niveles de energía.

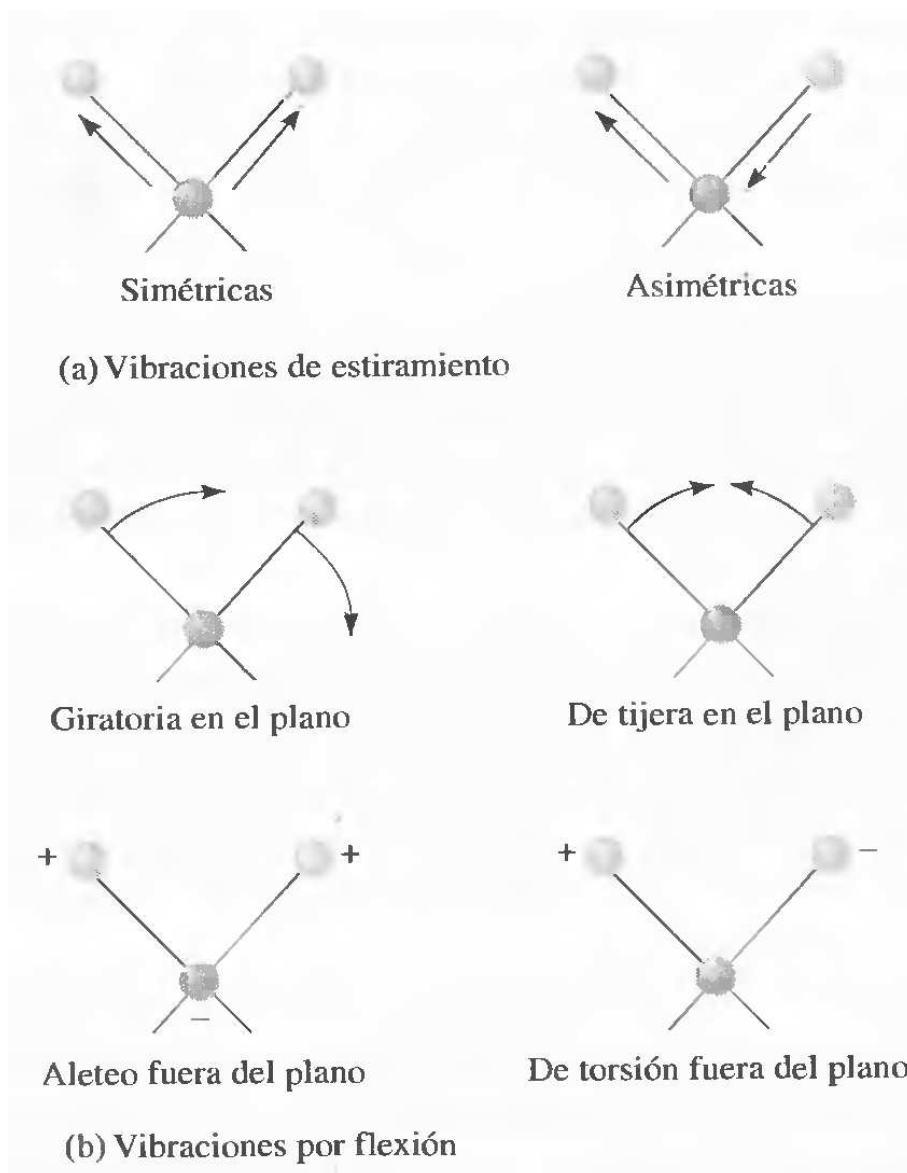


Figura B.10: Tipos de vibración molecular.

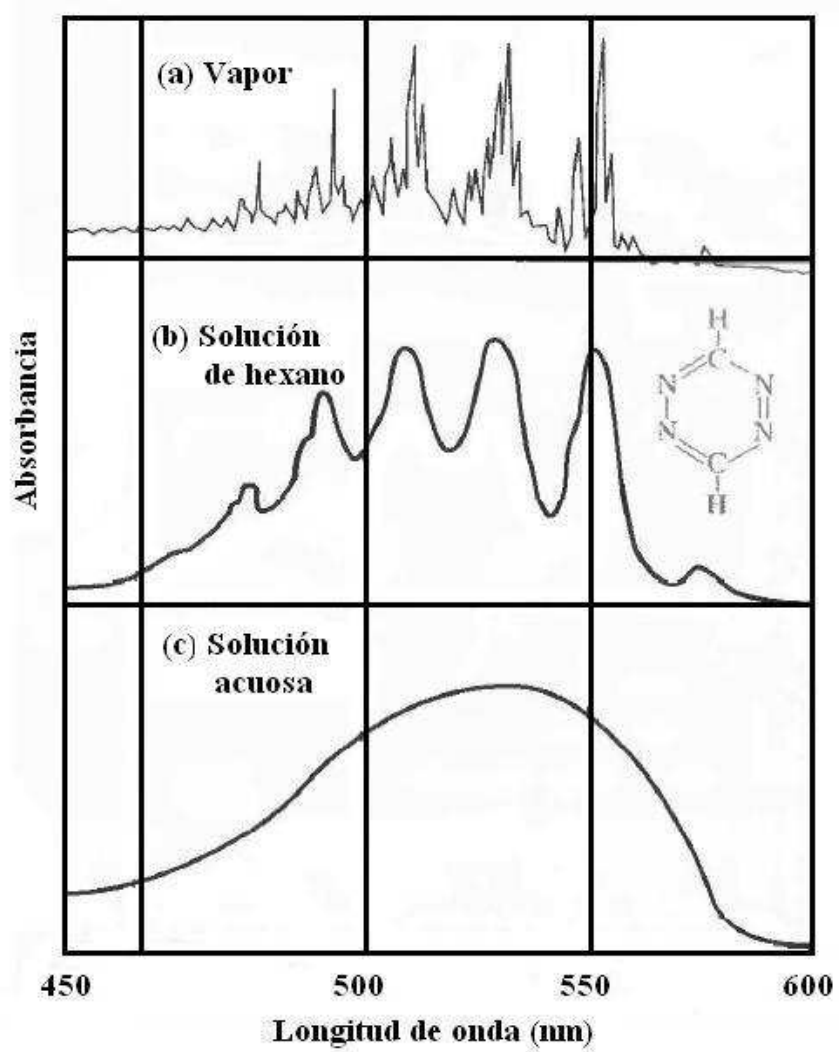


Figura B.11: Espectros típicos de absorción ultravioleta.

Apéndice C

Código del programa

```
\begin{center}
function varargout = graficofinal(varargin)
% GRAFICOFINAL M-file for graficofinal.fig
% GRAFICOFINAL, by itself, creates a new GRAFICOFINAL
% or raises the existingsingleton*.
%
% H = GRAFICOFINAL returns the handle to a new GRAFICOFINAL
% or the handle to the existing singleton*.
%
% GRAFICOFINAL('CALLBACK',hObject,eventData,handles,...)
% calls the local function named CALLBACK in GRAFICOFINAL.M
% with the given input arguments.
%
% GRAFICOFINAL('Property','Value',...) creates a new GRAFICOFINAL
% or raises the existing singleton*.
% Starting from the left, property value pairs are
% An applied to the GUI before graficofinal_OpeningFcn gets called.
% unrecognized property name or invalid value
% makes property application stop.
% All inputs are passed to graficofinal_OpeningFcn via varargin.
%
% *See GUI Options on GUIDE's Tools menu. Choose "GUI allows
% only one instance to run (singleton)".
%
% See also: GUIDE, GUIDATA, GUIHANDLES

% Edit the above text to modify the response to help graficofinal

% Last Modified by GUIDE v2.5 05-Feb-2010 22:32:24
```

```

% Begin initialization code - DO NOT EDIT
gui_Singleton = 1; gui_State = struct('gui_Name',      mfilename,
...
                                     'gui_Singleton',  gui_Singleton, ...
                                     'gui_OpeningFcn', @graficofinal_OpeningFcn, ...
                                     'gui_OutputFcn',  @graficofinal_OutputFcn, ...
                                     'gui_LayoutFcn',  [] , ...
                                     'gui_Callback',   []);
if nargin && ischar(varargin{1})
    gui_State.gui_Callback = str2func(varargin{1});
end

if nargin
    [varargout{1:nargout}] = gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
else
    gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
end
% End initialization code - DO NOT EDIT

% --- Executes just before graficofinal is made visible.
function graficofinal_OpeningFcn(hObject, eventdata, handles,
varargin)
% This function has no output args, see OutputFcn.
% hObject    handle to figure
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
% varargin   command line arguments to graficofinal (see VARARGIN)

% Choose default command line output for graficofinal
handles.output = hObject;

% Update handles structure
guidata(hObject, handles);

% UIWAIT makes graficofinal wait for user response (see UIRESUME)
% uiwait(handles.figure1);

% --- Outputs from this function are returned to the command line.
function varargout = graficofinal_OutputFcn(hObject, eventdata,
handles)
% varargout  cell array for returning output args (see VARARGOUT);

```

```

% hObject    handle to figure
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Get default command line output from handles structure
varargout{1} = handles.output;

% --- Executes on button press in pushbutton1.
function pushbutton1_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to pushbutton1 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
%% En esta seccion cargamos la base de datos
tic
for i=1:4
    cd(strcat('s',num2str(i)));
    % i llega a 5 por que tenemos 5 carpetas que corresponden
    % a 5 tipos muestras distintas (s1,s2,..s5) modificamos
    % i si hay más muestras
    for j=1:10
        % j llega a 10 por que son 10 fotos de cada tipo de muestra
        % (1.pgm,2.pgm,...10.pgm), si hay más fotos de muestra
        % por carpeta modificamos j
        a=imread(strcat(num2str(j),'.pgm'));
        %size(a)
        v(:,(i-1)*10+j)=reshape(a,size(a,1)*size(a,2),1);
        % v es la matriz que va guardando las imagenes
        % de la base de dato en forma de vector columna

        % cuando i=1 se guardan de la 1 a la 10, i=2 de
        % la 11 a la 20 y asi sucesivamente hasta completar
        % los ciclos de i y j
    end
    cd ..
end
w=uint8(v);
handles.pushbutton1=w;
guidata(hObject,handles);
% Para Guardar los datos de w necesitamos almacenarlos en
% el puntero del pushboton eso lo hacemos con las 2
% lineas de arriba.
toc

```

```

l=toc;
set(handles.text1,'String',l);
% La funcion tic toc nos permite calcular el tiempo
% que se tarda en cargar la base de datos

% El tiempo que se tarda es guardado en la variable
% l y es mandado a la pantalla principal con la funcion set

% --- Executes on button press in pushbutton2.
function pushbutton2_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to pushbutton2 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
%%
M=handles.edit2;
% M recibe el valor que se escriba en la pantalla principal
% en la parte "Numero de muestras a leer"

fi = fopen('salida.txt', 'wt');
% En esta parte se va guardando lo que se escribe en el
% archivo salida.txt
for j=1:M
% El ciclo llega hasta M por que M es el numero
% de muestras que se desea leer en el experimento en turno
    str=strcat('d',int2str(j),'.txt');
% Concatena 2 cadenas para formar el nombre de la imagen
    cond=0;
% Espera a que el txt exista despliega el resultado
% una vez ke se tiene la siguiente figura
    nn=0;
    tic
    while cond~=2
% Mientras cond sea diferente de 2 el programa esta ciclado
    str=strcat('d',int2str(j),'.txt');
    nn=nn+1;

    if nn >= 10000

```

```

% Si el programa no recibe un archivo de txt de la firma
% espectral a leer en 16s aprox. el programa se puasa
    display('El programa esta detenido')
% esto da tiempo para preparar la muestra siguiente,
% cuando el programa se puasa en la pantalla principal
    toc
% de MatLab aparecerá la leyenda "programa detenido"
% y el programa se reinicia cuando se preciona una tecla.
    pause
    nn=0;

    end

% El archivo str (d1.txt,d2.txt,.....),SpectraSuite
% lo va creando conforme va guardando las firmas
% espectrales observadas
    cond=eval('exist(str)');
% En este renglon se pregunta si el archivo str existe
    %RUTINA DE TIEMPO
    if cond == 2
% Cuando el archivo lo crea SpectraSuite es decir
% existe entonces cond=2, con este nuevo valor
% de cond nos salimos del ciclo while pero antes
        for t=1:28000000
% se entra a este ciclo de tiempo de 1.5s
% aproximadamente para que SpectraSuite
% termine de escribir

% y asi evitar conflictos entre SpectraSuite
% y Matlab por el uso del archivo en turno
            end
        end

        end

        %
        eval('a=load(str);');
        direccion=strcat('muestra',int2str(j),'.pgm');
% La variable direccion se va cargando con el
% nombre muestra1.pgm, muestra2.pgm, .....
        ax=a(:,[1]);
% Los valores del eje x de la variable a se
% guardan en ax
        ay=a(:,[2]);
% Los valores del eje y de la variable a

```

```

% se guardan en ay
    dd=figure(10);
% Se le asigna una variable a figure (10)
% para cerrarla posteriormente
    h=plot(ax,ay);
% La grafica en turno se guarda en la variable h
    AXIS([400 700 -200 30000])
% En esta parte se ajustan los ejes de acuerdo
% a las dimensiones de las firmas espectrales a medir
    xlabel('Longitud de onda (nm)')
    saveas(h,'e.pgm')
% Imagen (e.pgm)en turno que se esta analizando
    eval('saveas(h,direccion)')
% La grafica guardada en h se almacena en la variable
% direccion con el nombre muestraX.pgm, donde X
% es el numero de imagen en turno
    close(dd)
% Se cierra la figure (10)

    str=strcat('e','.pgm');
% str toma el nombre de e.pgm que es la muestra en turno
    eval('img=imread(str);');
% Se carga la imagen contenida en str en img
    if j==4
        for tiempo=1:350000000

            end
            end
            r=reshape(img,size(img,1)*size(img,2),1);
% En la variable r se carga la imagen en turno
% en forma de vector columna
    v=handles.pushbutton1(:,[1:end]);
% v matriz que contiene la base de datos
% a manera de vector columna
%% TECNICA EIGENFACE
    N=20;

    O=uint8(ones(1,size(v,2)));
    m=uint8(mean(v,2));
    vzm=v-uint8(single(m)*single(O));

    L=single(vzm)'+single(vzm);

```

```

[V,D]=eig(L);
V=single(vzm)*V;
V=V(:,end:-1:end-(N-1));

cv=zeros(size(v,2),N);
for i=1:size(v,2);
    cv(i,:)=single(vzm(:,i))'*V;
end

p=r-m;
s=single(p)'*V;
z=[];
for i=1:size(v,2)
    z=[z,norm(cv(i,)-s,2)];
end
[a,i]=min(z);
    %i;
[aa bb]=size(r);
    %aa
    %bb
%% CALCULANDO PORCENTAJE DE ERROR
    ww=v(:,i);
% i corresponde al numero de la imagen encontrada
% en la base de datos que corresponde a la imagen de entrada
    uu=0;

    for u=1:size(r)
        if ww(u)~=r(u)
% ww es la imagen localizada y r es la imagen en turno analizada
            uu=uu+1;
        end
    end
    porcentaje=uu/aa*100;
    set(handles.text5,'String',porcentaje);
% Se manda el valor del porcentaje de error a la
% pantalla principal en el text5
%% RESULTADO OBTENIDO DEPENDIENDO DEL VALOR DE i
    if porcentaje<=1

        if(i>=1&&i<=10)
            direccion=strcat('Agua Sucia');
            set(handles.text6,'String',direccion);
% Se manda el nombre (Agua Sucia) a la pantalla

```

```

% principal en el text6
    fprintf(fi, '\n La muestra %d, pertenece al Agua Sucia...
        y su porcentaje de error es %d \n ', j, porcentaje);
end
if(i>=11&&i<=20)
    direccion=strcat('Pimera Etapa');
    set(handles.text6,'String',direccion);
    fprintf(fi, 'La muestra %d, pertenece a la Primera Etapa...
        y su porcentaje de error es %d \n ', j, porcentaje);
end
if(i>=21&&i<=30)
    direccion=strcat('Segunda Etapa');
    set(handles.text6,'String',direccion);
    fprintf(fi, 'La muestra %d, pertenece a la Segunda Etapa...
        y su porcentaje de error es %d \n ', j, porcentaje);
end
if(i>=31&&i<=40)
    direccion=strcat('Tercera Etapa');
    set(handles.text6,'String',direccion);
    fprintf(fi, 'La muestra %d, pertenece a la Tercera Etapa...
        y su porcentaje de error es %d \n ', j, porcentaje);
end

else
    direccion=strcat('Firma No Registrada');
    set(handles.text6,'String',direccion);
    fprintf(fi, 'La muestra %d, no pertenece a la Base de Datos\n ', j);

end

end fclose(fi)
% Se cierra el archivo salida.txt el cual contiene
% escrito toda la información del excperimento en turno

function edit2_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to edit2 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

NewStrVal=get(hObject,'String'); %Almacenar valor ingresado

```

```

NewVal = str2double(NewStrVal); %Transformar a formato double
handles.edit2=NewVal; %Almacenar en puntero
guidata(hObject,handles); %Salvar datos de la aplicación

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of edit2 as text
% str2double(get(hObject,'String')) returns contents of edit2 as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function edit2_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to edit2 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%       See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

%% BOTON PARA LA SEGUNDA INTERFAZ DEL PROGRAMA
% --- Executes on button press in pushbutton4.
function pushbutton4_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to pushbutton4 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
ts=handles.edit2;
% El numero de muestras a desplegar en el menu es indicado
% en el valor de la variable ts el valor de ts corresponde
% al escrito en "numero de muestras a leer"
nombres(ts);
% Despliega el menu de muestras en la segunda interfaz del programa

\end{center}

```