

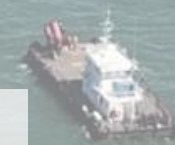
Curso: TÉCNICAS DE MEDICIÓN EN HIDROLOGÍA E HIDRÁULICA

MÓDULO 1: CALIDAD DE AGUAS SUPERFICIALES

Fernanda Maciel (fmaciел@fing.edu.uy)

2º Semestre - 2024

Universidad de la República - Uruguay



ÓPTICA DEL AGUA

DEFINICIONES Y GENERALIDADES

- Bibliografía:**
- Bakker et al. (2009). Principles of Remote Sensing. An introductory textbook. Klaus Tempfli, Norman Kerle, Gerrit C. Huurneman and Lucas L.F. Hanssen (eds.). Fourth edition, ISBN978-90-6164-270-1 ITC, Enschede, The Netherlands.
- Bohren, C. F., & Huffman, D. R. (2004). Absorption and Scattering of Light by Small Particles. Wiley-VCH, Germany.
- Maciel, F. P., Haakonsson, S., Ponce de León, L., Bonilla, S., & Pedocchi, F. (2023) Challenges for chlorophyll-a remote sensing in a highly variable turbidity estuary, an implementation with Sentinel-2, Geocarto International, 38:1, 2160017.
- Mobley, C., Boss, E., & Roesler, C., et al. (2020). Ocean Optics Web Book. Disponible en: <https://www.oceanopticsbook.info/>

- Muchos sensores de medición de parámetros de calidad de agua son **sensores ópticos**.

¿Qué es un sensor óptico de calidad de agua?

¿Qué sensor óptico conocen?

MOTIVACIÓN

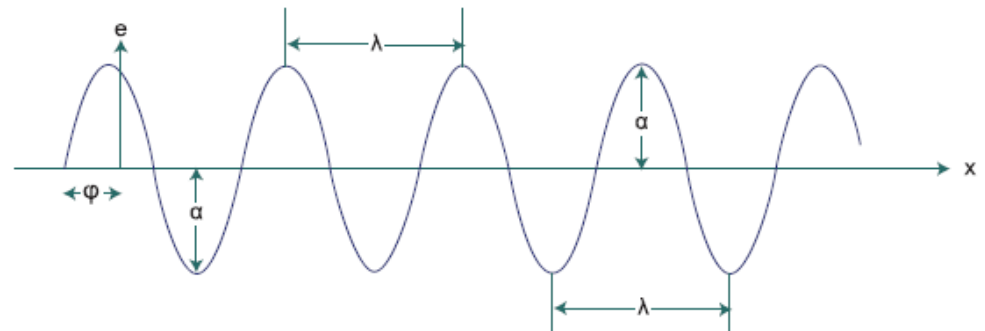
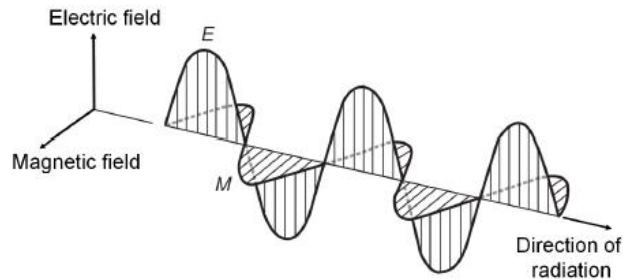
- Muchos sensores de medición de parámetros de calidad de agua son **sensores ópticos** (p.ej., turbidímetros, (espectro)fotómetros, fluorómetros, radiómetros).
- La óptica es la rama de la física que estudia el comportamiento de la luz.
- A través de las **propiedades ópticas (interacción con la luz)** de distintos constituyentes/sustancias presentes en el agua es posible estimar su **presencia y en qué cantidad (concentración)** se encuentran.

- Muchos sensores de medición de parámetros de calidad de agua son **sensores ópticos** (p.ej., turbidímetros, (espectro)fotómetros, fluorómetros, radiómetros).
- La óptica es la rama de la física que estudia el comportamiento de la luz.
- A través de las **propiedades ópticas (interacción con la luz)** de distintos constituyentes/sustancias presentes en el agua es posible **estimar** su **presencia y en qué cantidad (concentración)** se encuentran.

- Esto significa que muchas veces no son una medida directa, sino una aproximación (requieren calibración, p.ej. clorofila-a medida por fluorescencia)
- Por otro lado, hay propiedades ópticas que, además de ser aproximaciones, se han vuelto parámetros de calidad en sí mismos (p.ej., turbidez, que a su vez puede ser usada como proxy de sólidos suspendidos).
- Los sensores ópticos (en especial los de uso *in situ*) son más rápidos y “fáciles” de usar que la realización de mediciones en laboratorio.

GENERALIDADES DE LA LUZ

- Muchos sensores de medición de parámetros de calidad de agua son sensores ópticos (p.ej., turbidímetros, (espectro)fotómetros, fluorómetros, radiómetros).
- La óptica es la rama de la física que estudia el comportamiento de la luz.
- A través de las propiedades ópticas (interacción con la luz) de distintos constituyentes/sustancias presentes en el agua es posible estimar su presencia y en qué cantidad (concentración) se encuentran.
- La luz es radiación electromagnética (EM) (visible y \pm) que puede modelarse de dos maneras: como ondas y como partículas (fotones).



Definición más tradicional (SXVII)

$$E(x, t) = \alpha \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda} (x - ct) + \varphi \right)$$

E : campo eléctrico (N/C)

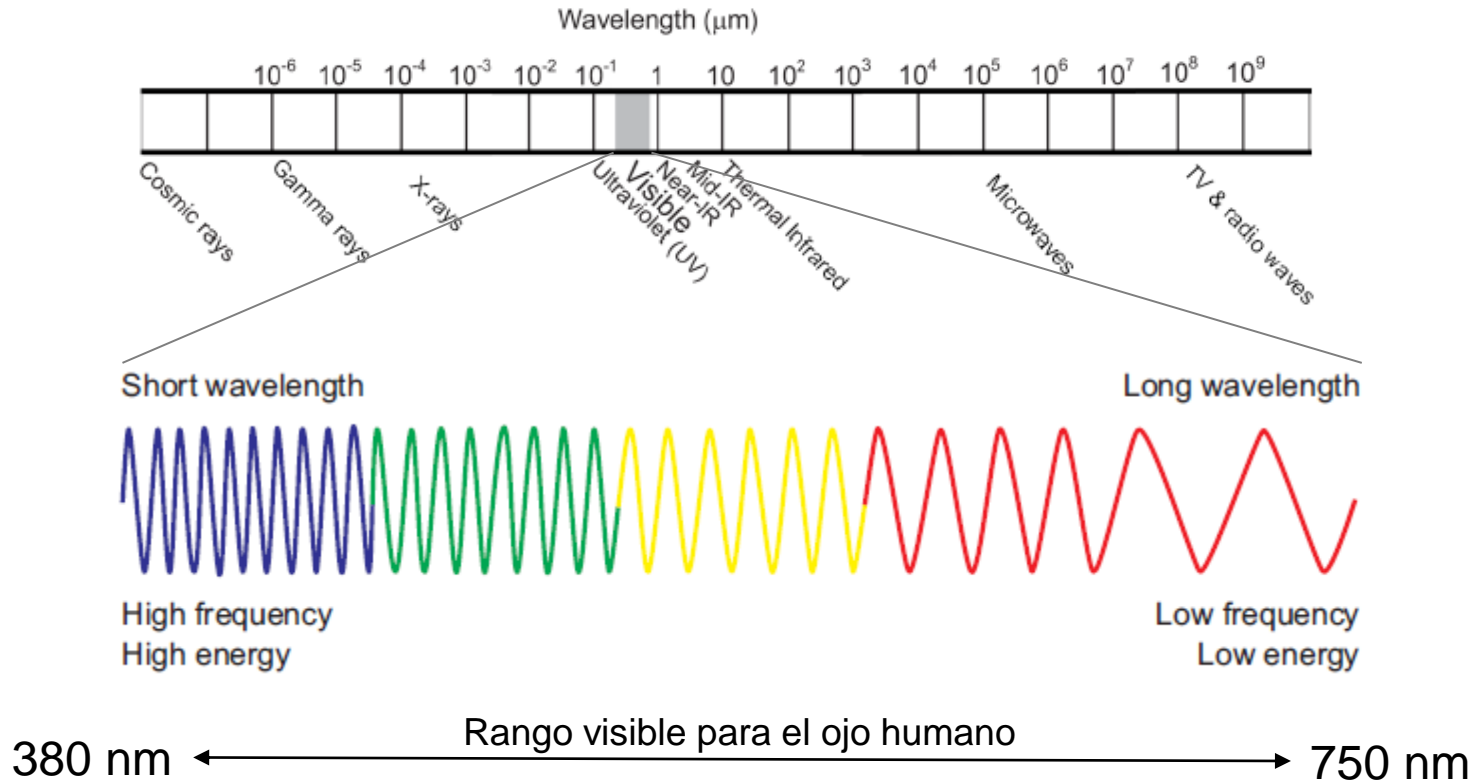
λ : longitud de onda

α : amplitud

c : velocidad de la luz

φ : fase

Espectro electromagnético



$$q = h \times v = h \frac{c}{\lambda}$$

q : energía de un fotón (J=Nm)

h : constante de Planck 6.6262 Js)

v : frecuencia (s⁻¹)

λ : longitud de onda (m)

c : velocidad de la luz (ms⁻¹)

PROPIEDADES ÓPTICAS INHERENTES

- Cuando la radiación EM se propaga en un medio acuático, las sustancias disueltas y particuladas en el medio (y el propio medio) pueden absorber o dispersar la luz.

Absorción

+

Dispersión

=

Atenuación

¿Qué son las propiedades ópticas inherentes de un medio?

¿De qué dependen?

PROPIEDADES ÓPTICAS INHERENTES

- Cuando la radiación EM se propaga en un medio acuático, las sustancias disueltas y particuladas en el medio (y el propio medio) pueden absorber o dispersar la luz.

Absorción

+

Dispersión

=

Atenuación

Propiedades ópticas inherentes:

- Dependen del medio (sustancias disueltas y particuladas)
- No dependen del campo de luz ambiente (inherentes)
- Dependen de la longitud de onda

PROPIEDADES ÓPTICAS INHERENTES

- Cuando la radiación EM se propaga en un medio acuático, las sustancias disueltas y particuladas en el medio (y el propio medio) pueden absorber o dispersar la luz.

Absorción

+

Dispersión

=

Atenuación

Propiedades ópticas inherentes:

- Dependen del medio (sustancias disueltas y particuladas)
- No dependen del campo de luz ambiente (inherentes)
- Dependen de la longitud de onda

Absorción: cuando la luz “desaparece”, su energía es convertida en otro tipo de energía (calor, enlace químico).

Dispersión: cuando la luz cambia su dirección y/o su longitud de onda.

ABSORCIÓN Y DISPERSIÓN EN EL AGUA

2º Semestre 2024 Fernanda Maciel Técnicas de Medición – Calidad de aguas superficiales

11

- Intuitivamente, ¿cuál masa de agua absorbe más la luz y cuál la dispersa más?



Encontro das Águas, Amazonas.

Fuente: <https://www.manaushoteis.tur.br/conheca-manaus/encontro-das-aguas>

ABSORCIÓN Y DISPERSIÓN EN EL AGUA

- Intuitivamente, ¿cuál masa de agua absorbe más la luz y cuál la dispersa más?



Encuentro das Águas, Amazonas.

Fuente: <https://www.manaushoteis.tur.br/conheca-manaus/encontro-das-aguas>

“Predomina” absorción o dispersión
(según λ y composición)

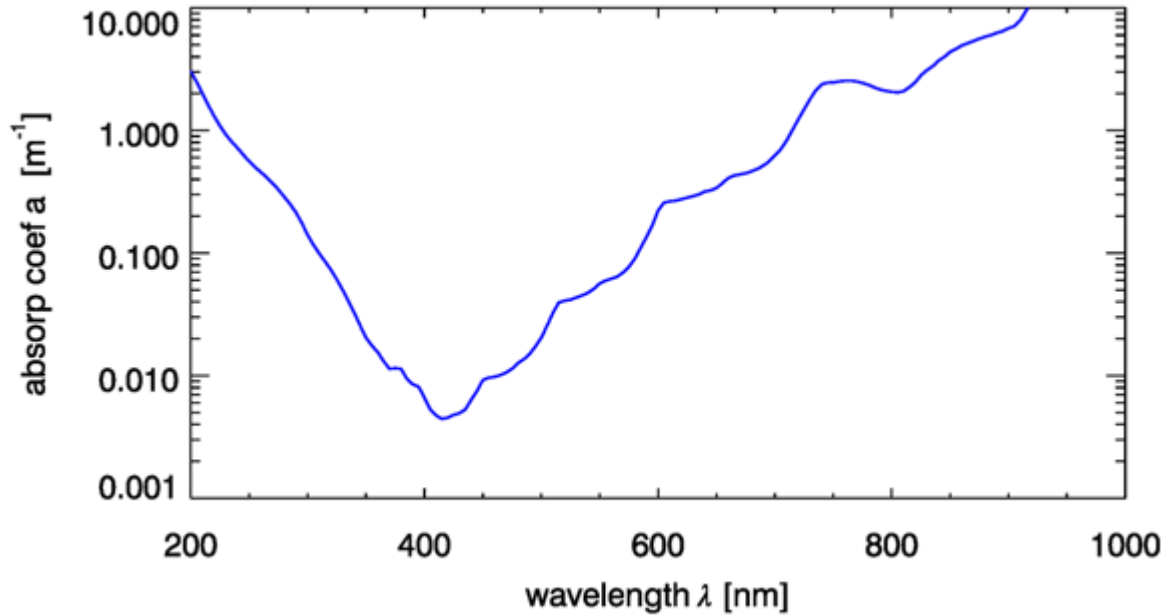
Absorción: agua, material orgánico disuelto, fitoplancton.

Dispersión: partículas en suspensión (fitoplancton, inorgánicas).

ABSORCIÓN Y DISPERSIÓN EN EL AGUA

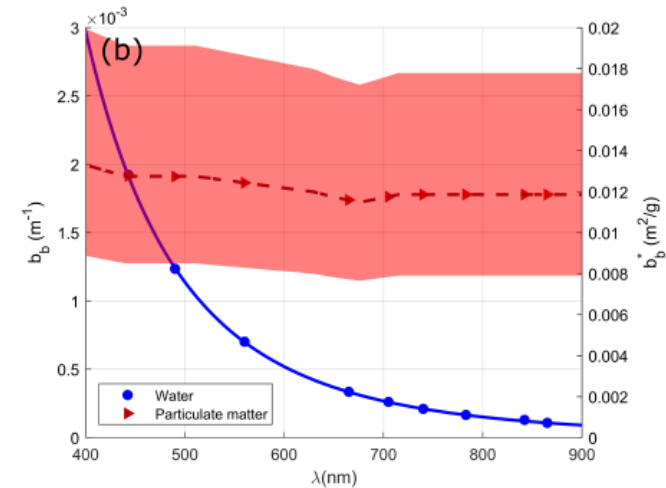
Agua pura:

Coefficiente de absorción:



Fuente: Mobley, Boss & Roesler et al. (2020)

Coefficiente de retrodispersión ($b_b=0.5b$):

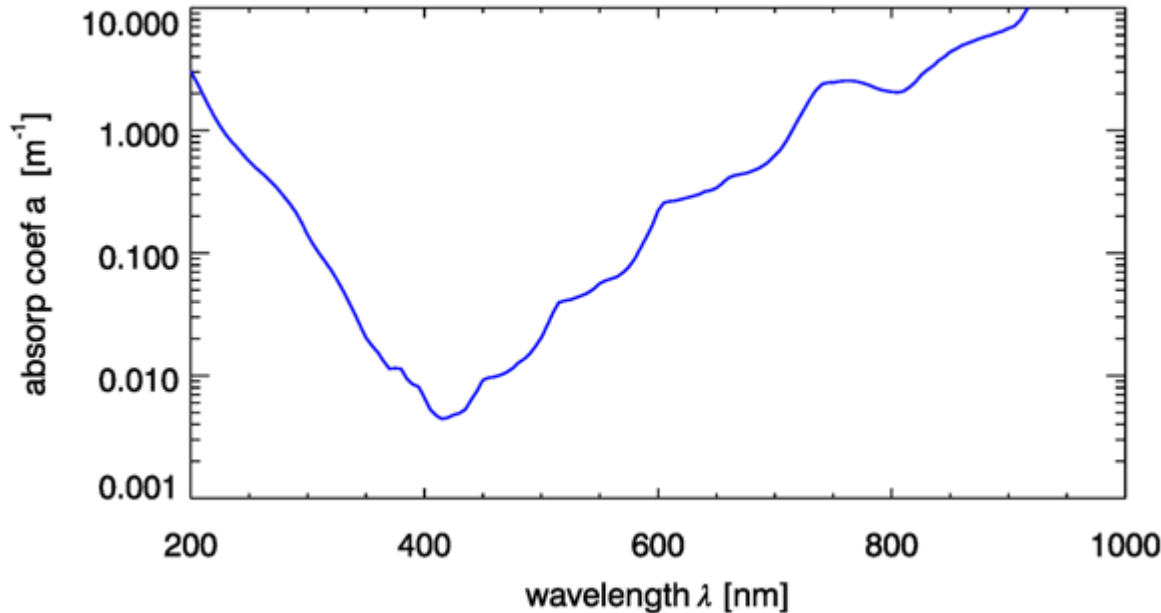


Fuente: Maciel et al. (2023)

- La absorción del agua tiene un mínimo en 400-450 nm (azul).
- El coeficiente de dispersión del agua disminuye $\sim \lambda^{-4}$ y es del orden de 0.006 m^{-1} para ~ 400 nm (similar en todas direcciones)

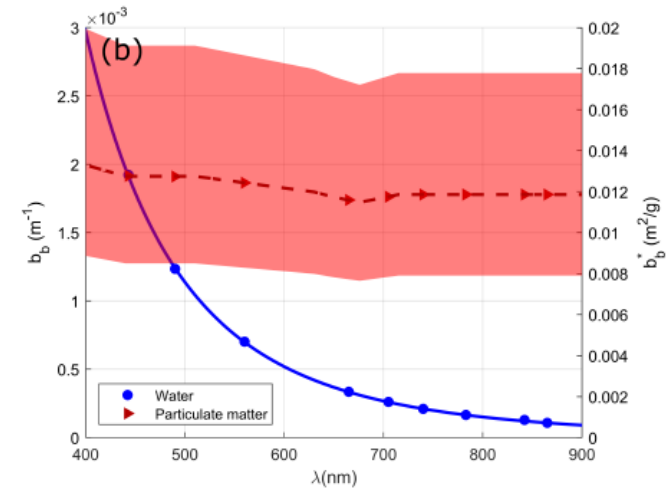
Agua pura:

Coefficiente de absorción:



Fuente: Mobley, Boss & Roesler et al. (2020)

Coefficiente de retrodispersión ($b_b=0.5b$):



Fuente: Maciel et al. (2023)

- La absorción del agua tiene un mínimo en 400-450 nm (azul).
- El coeficiente de dispersión del agua disminuye $\sim \lambda^{-4}$ y es del orden de 0.006 m^{-1} para ~ 400 nm (similar en todas direcciones) \rightarrow vemos el agua pura de color azul (propiedad óptica aparente)

PROPIEDADES ÓPTICAS APARENTES

2º Semestre 2024 Fernanda Maciel Técnicas de Medición – Calidad de aguas superficiales

15



¿Qué son las propiedades ópticas aparentes de un medio?

¿De qué dependen?

PROPIEDADES ÓPTICAS APARENTES

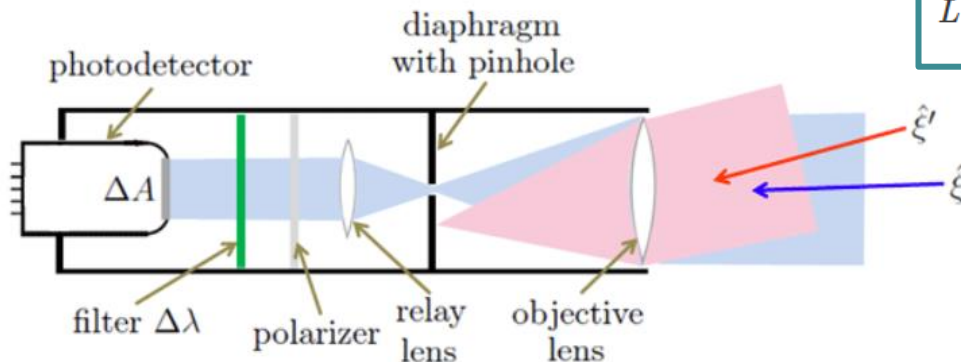
- **Dependen tanto del medio (de sus propiedades ópticas inherentes o POIs) y de la estructura geométrica (direccional) del campo de luz incidente.** Sin embargo, en general dependen más de las POIs, y poseen características lo suficientemente regulares y estables para describir un cuerpo de agua.
- Suelen ser gradientes o cocientes derivados de **mediciones radiométricas**.

PROPIEDADES ÓPTICAS APARENTES

- **Dependen tanto del medio (de sus propiedades ópticas inherentes o POIs) y de la estructura geométrica (direccional) del campo de luz incidente.** Sin embargo, en general dependen más de las POIs, y poseen características lo suficientemente regulares y estables para describir un cuerpo de agua.
- Suelen ser gradientes o cocientes derivados de **mediciones radiométricas**.

Mediciones de la energía radiante:

- Detectores térmicos (responden a la energía acumulada de los fotones)
- Detectores cuánticos (responden al número de fotones). Dentro de estos están los **dispositivos fotoeléctricos**.



Esquema de diseño de un radiómetro

Fuente: Mobley, Boss & Roesler et al. (2020)

$$L(\vec{x}, t, \hat{\xi}, \lambda) \equiv \frac{\Delta Q}{\Delta t \Delta A \Delta \Omega \Delta \lambda} \quad (\text{J s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ sr}^{-1} \text{ nm}^{-1})$$

L : **radiancia** espectral no polarizada en un punto del espacio $\vec{x} = (x, y, z)$

Q : energía radiante

t : tiempo

A : área

Ω : ángulo sólido centrado en la dirección $\hat{\xi}$

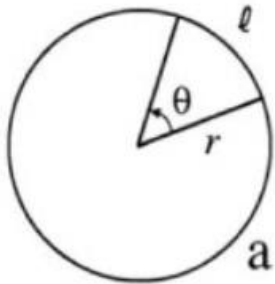
λ : longitud de onda

PROPIEDADES ÓPTICAS APARENTES

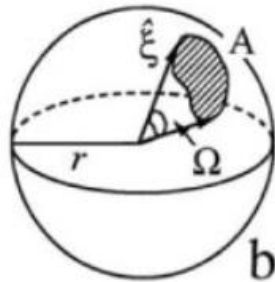
- **Dependen tanto del medio (de sus propiedades ópticas inherentes o POIs) y de la estructura geométrica (direccional) del campo de luz incidente.** Sin embargo, en general dependen más de las POIs, y poseen características lo suficientemente regulares y estables para describir un cuerpo de agua.
- Suelen ser gradientes o cocientes derivados de **mediciones radiométricas**.

Mediciones de la energía radiante:

- Detectores térmicos (responden a la energía acumulada de los fotones)
- Detectores cuánticos (responden al número de fotones). Dentro de estos están los **dispositivos fotoeléctricos**.



$$\theta \equiv \frac{\text{arc length}}{\text{radius}} = \frac{\ell}{r} \quad (\text{rad})$$



$$\Omega \equiv \frac{\text{area}}{\text{radius squared}} = \frac{A}{r^2} \quad (\text{sr})$$

Definición de ángulo plano (2D) y sólido (3D)

Fuente: Mobley, Boss & Roesler et al. (2020)

$$L(\vec{x}, t, \hat{\xi}, \lambda) \equiv \frac{\Delta Q}{\Delta t \Delta A \Delta \Omega \Delta \lambda} \quad (\text{J s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ sr}^{-1} \text{ nm}^{-1})$$

L : **radiancia** espectral no polarizada en un punto del espacio $\vec{x} = (x, y, z)$

Q : energía radiante

t : tiempo

A : área

Ω : ángulo sólido centrado en la dirección $\hat{\xi}$

λ : longitud de onda

PROPIEDADES ÓPTICAS APARENTES

- **Dependen tanto del medio (de sus propiedades ópticas inherentes o POIs) y de la estructura geométrica (direccional) del campo de luz incidente.** Sin embargo, en general dependen más de las POIs, y poseen características lo suficientemente regulares y estables para describir un cuerpo de agua.
- Suelen ser gradientes o cocientes derivados de **mediciones radiométricas**.

Mediciones de la energía radiante:

- Detectores térmicos (responden a la energía acumulada de los fotones)
- Detectores cuánticos (responden al número de fotones). Dentro de estos están los **dispositivos fotoeléctricos**.

$$L(\vec{x}, t, \hat{\xi}, \lambda) \equiv \frac{\Delta Q}{\Delta t \Delta A \Delta \Omega \Delta \lambda} \quad \left(\overset{W}{\text{J s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ sr}^{-1} \text{ nm}^{-1}} \right)$$

¿Es L una POA?

L : **radiancia** espectral no polarizada en un punto del espacio $\vec{x} = (x, y, z)$

Q : energía radiante

t : tiempo

A : área

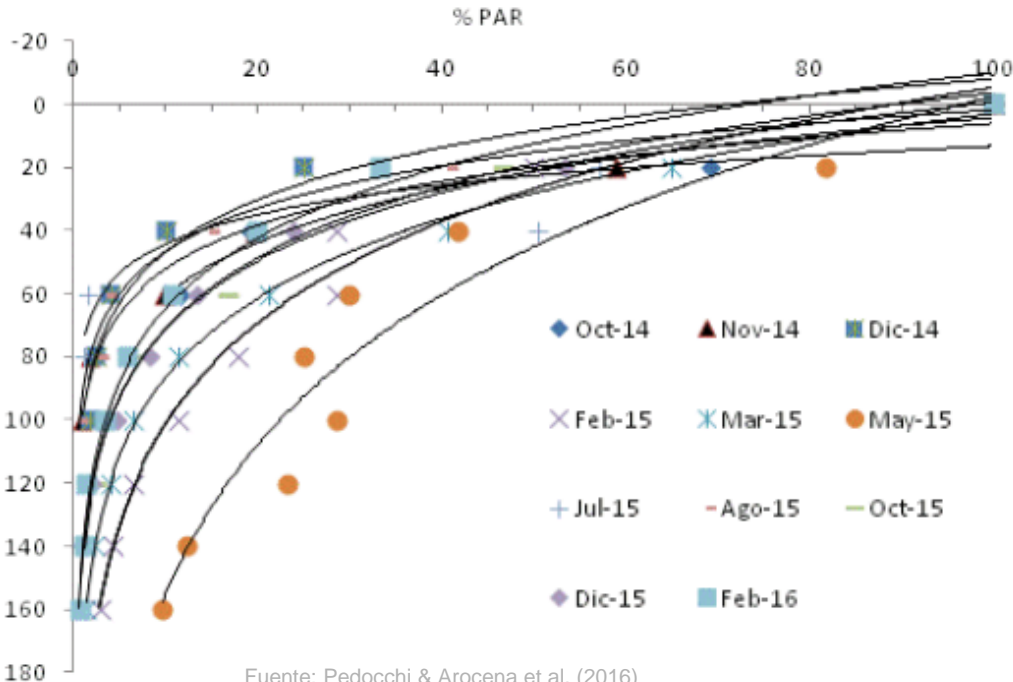
Ω : ángulo sólido centrado en la dirección $\hat{\xi}$

λ : longitud de onda

PROPIEDADES ÓPTICAS APARENTES

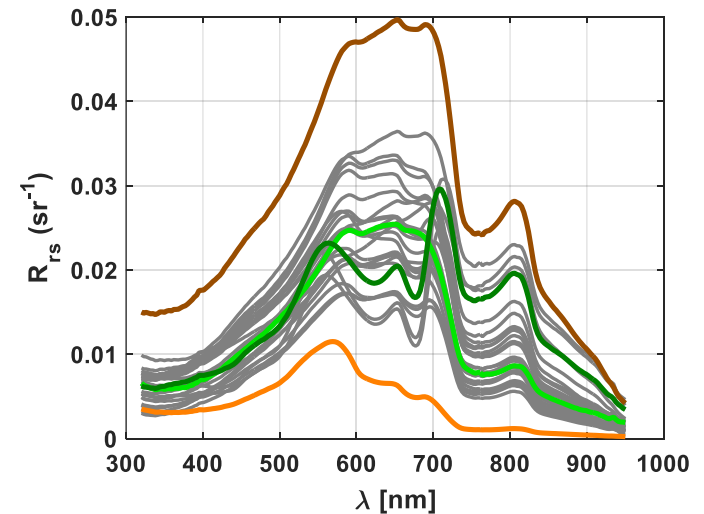
- Dependen tanto del medio (de sus propiedades ópticas inherentes o POIs) y de la estructura geométrica (direccional) del campo de luz incidente. Sin embargo, en general dependen más de las POIs, y poseen características lo suficientemente regulares y estables para describir un cuerpo de agua.
- Suelen ser gradientes o cocientes derivados de mediciones radiométricas.
- **Ejemplos de POAs:** atenuación difusa (profundidad de penetración de la luz solar); reflectancia del agua (color y brillo)

Penetración de la radiación fotosintéticamente activa (PAR) como porcentaje de la superficial



Fuente: Pedocchi & Arocena et al. (2016)

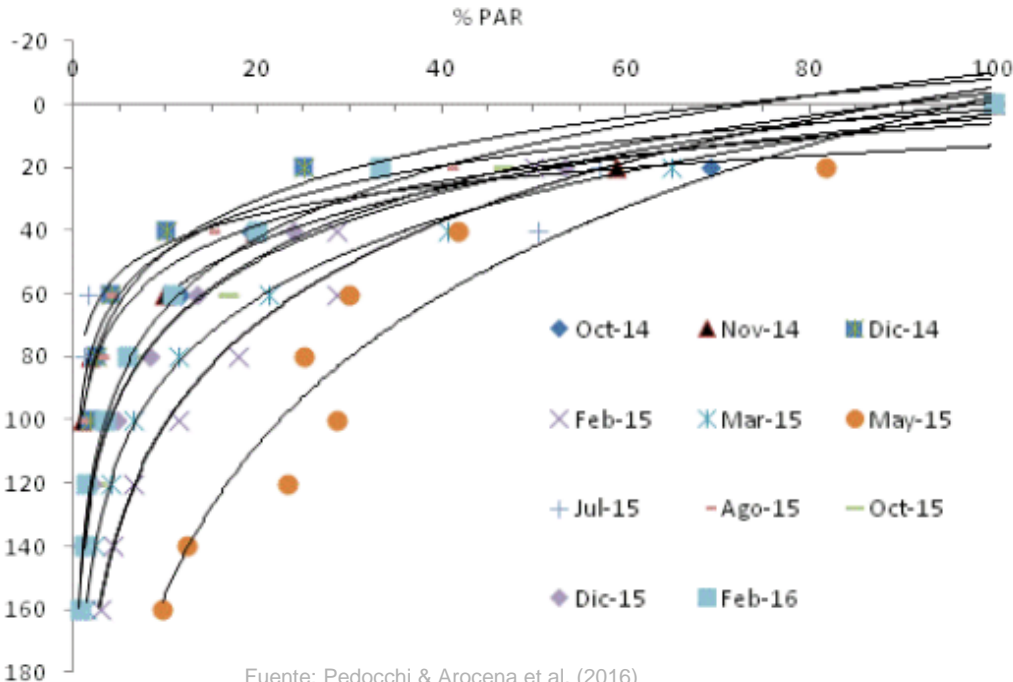
Espectros de reflectancia de sensoramiento remoto (R_{rs}) para distintas fechas (en el Río de la Plata)



PROPIEDADES ÓPTICAS APARENTES

- Dependen tanto del medio (de sus propiedades ópticas inherentes o POIs) y de la estructura geométrica (direccional) del campo de luz incidente. Sin embargo, en general dependen más de las POIs, y poseen características lo suficientemente regulares y estables para describir un cuerpo de agua.
- Suelen ser gradientes o cocientes derivados de mediciones radiométricas.
- **Ejemplos de POAs: atenuación difusa (profundidad de penetración de la luz solar); reflectancia del agua (color y brillo)**

Penetración de la radiación fotosintéticamente activa (PAR) como porcentaje de la superficial



Fuente: Pedocchi & Arocena et al. (2016)

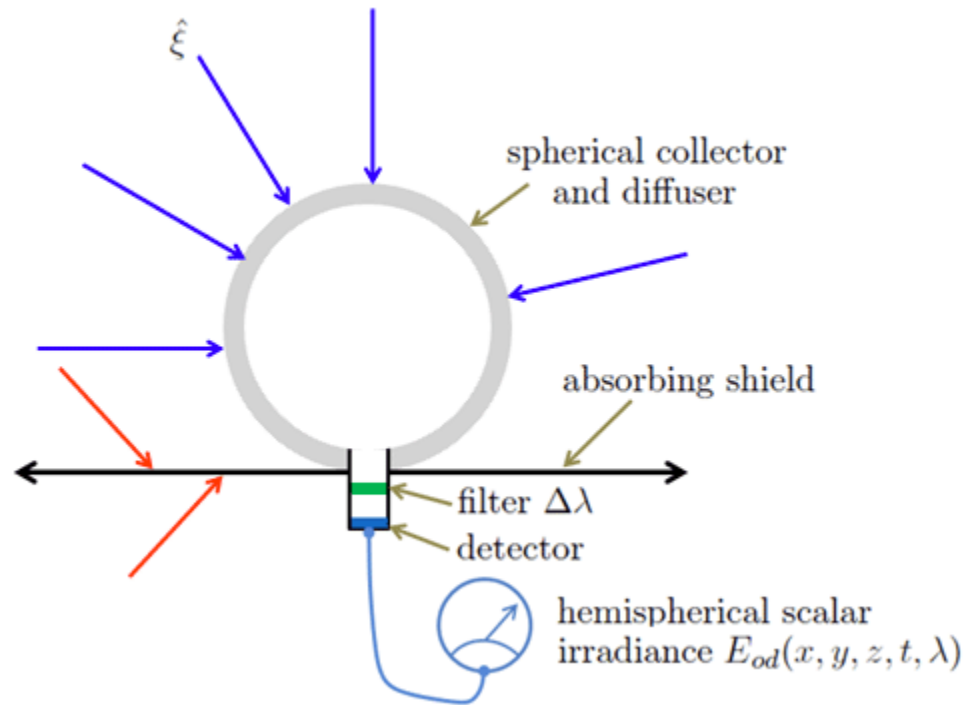
$$PAR(\vec{x}) \equiv \int_{400\text{ nm}}^{700\text{ nm}} E_o(\vec{x}, \lambda) \frac{\lambda}{hc} d\lambda \quad (\text{quanta s}^{-1} \text{ m}^{-2})$$

Irradiancia escalar total (detector esférico)

$$E_o(\vec{x}, t, \lambda) = \int_{\hat{\xi} \in \Xi} L(\vec{x}, t, \hat{\xi}, \lambda) d\Omega(\hat{\xi}) \quad (\text{W m}^{-2} \text{ nm}^{-1})$$

- **Para la fotosíntesis no importa la dirección de propagación de la luz y es un proceso cuántico.** Es decir, si un fotón de 400 nm es absorbido por una molécula de clorofila induce los mismos procesos químicos que otro de 500 nm (aunque no todos los fotones tienen igual probabilidad de ser absorbidos).
- **Solo una parte de la energía de los fotones es usada para la fotosíntesis.** El exceso aparece como calor o es re-emitida a una longitud de onda menor (fluorescencia).

IRRADIÓMETRO ESFÉRICO



ABSORCIÓN

FÍSICA Y MEDICIONES

- Bibliografía:** Bohren, C. F., & Huffman, D. R. (2004). Absorption and Scattering of Light by Small Particles. Wiley-VCH, Germany.
- Mobley, C., Boss, E., & Roesler, C., et al. (2020). Ocean Optics Web Book. Disponible en: <https://www.oceanopticsbook.info/>
- Roesler, C., and Perry, M. J. (1995). In situ phytoplankton absorption, fluorescence emission, and particulate backscattering spectra determined from reflectance. Journal of Geophysical Research, 100 (C7), 13279-13294.
- Ocean Optics Classes (2019). Web. Disponible en: <https://misclab.umeoce.maine.edu/ftp/classes/>

- Física cuántica “para ingeniería civil”
- Las **energías de los electrones en un átomo o molécula están cuantizadas** (admiten energías muy específicas): $E_1, E_2, E_3 \dots$ (dependen de la subcapa en la que se encuentre el electrón, i.e., su número cuántico principal y angular).
 - Un fotón con energía E se acerca a un átomo o molécula.
 - Un electrón se encuentra en una subcapa con energía E_1 , siendo E_2 es la energía de una subcapa más energética que no contiene un electrón.
 - Si la frecuencia del fotón se corresponde a la diferencia entre estos dos niveles de energía, entonces existe la posibilidad de que el electrón **absorba** al fotón para pasar al nivel más energético.

$$q = E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

$$E_2 = E_1 + h\nu$$

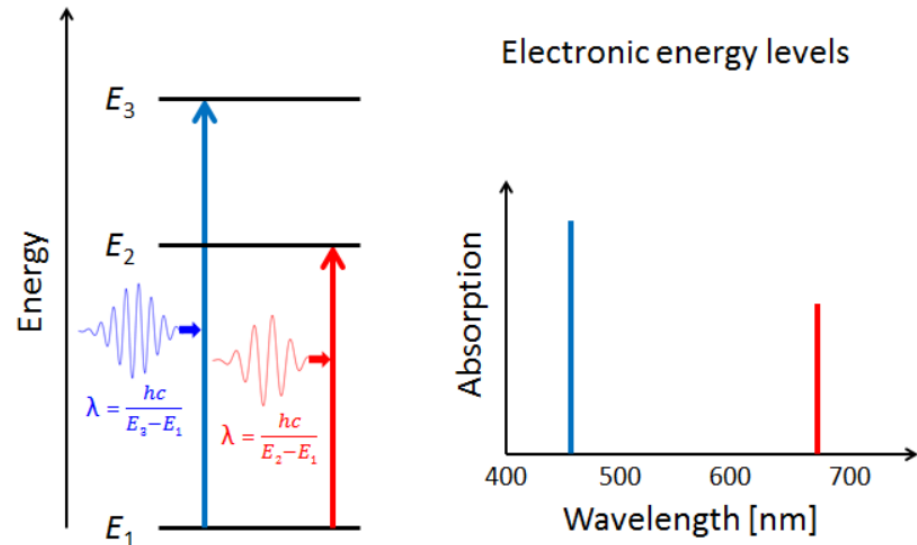
- Física cuántica “para ingeniería civil”
- Las energías de los electrones en un átomo o molécula están cuantizadas (admiten energías muy específicas): $E_1, E_2, E_3 \dots$ (dependen de la subcapa en la que se encuentre el electrón, i.e., su número cuántico principal y angular).
 - Un fotón con energía E se acerca a un átomo o molécula.
 - Un electrón se encuentra en una subcapa con energía E_1 , siendo E_2 es la energía de una subcapa más energética que no contiene un electrón.
 - Si la frecuencia del fotón se corresponde a la diferencia entre estos dos niveles de energía, entonces existe la posibilidad de que el electrón **absorba** al fotón para pasar al nivel más energético.

Tres niveles de energía en una molécula y absorción de luz azul y roja

$$q = E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

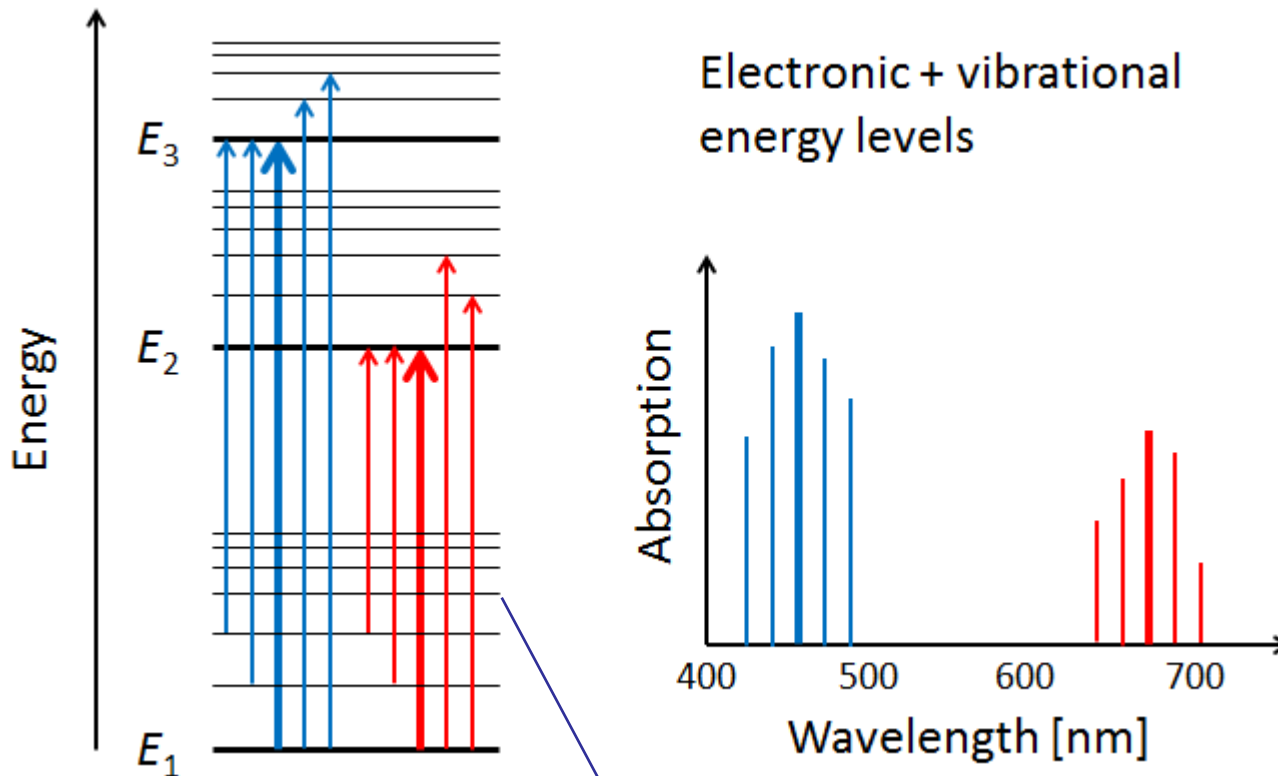
$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

$$E_2 = E_1 + h\nu$$



FÍSICA DE LA ABSORCIÓN

- Los átomos o moléculas muy simples tienen picos de absorción bien marcados (de banda angosta).
- Las moléculas más complejas admiten, además de transición de electrones entre distintas subcapas, las moléculas tienen modos de vibración y rotación.

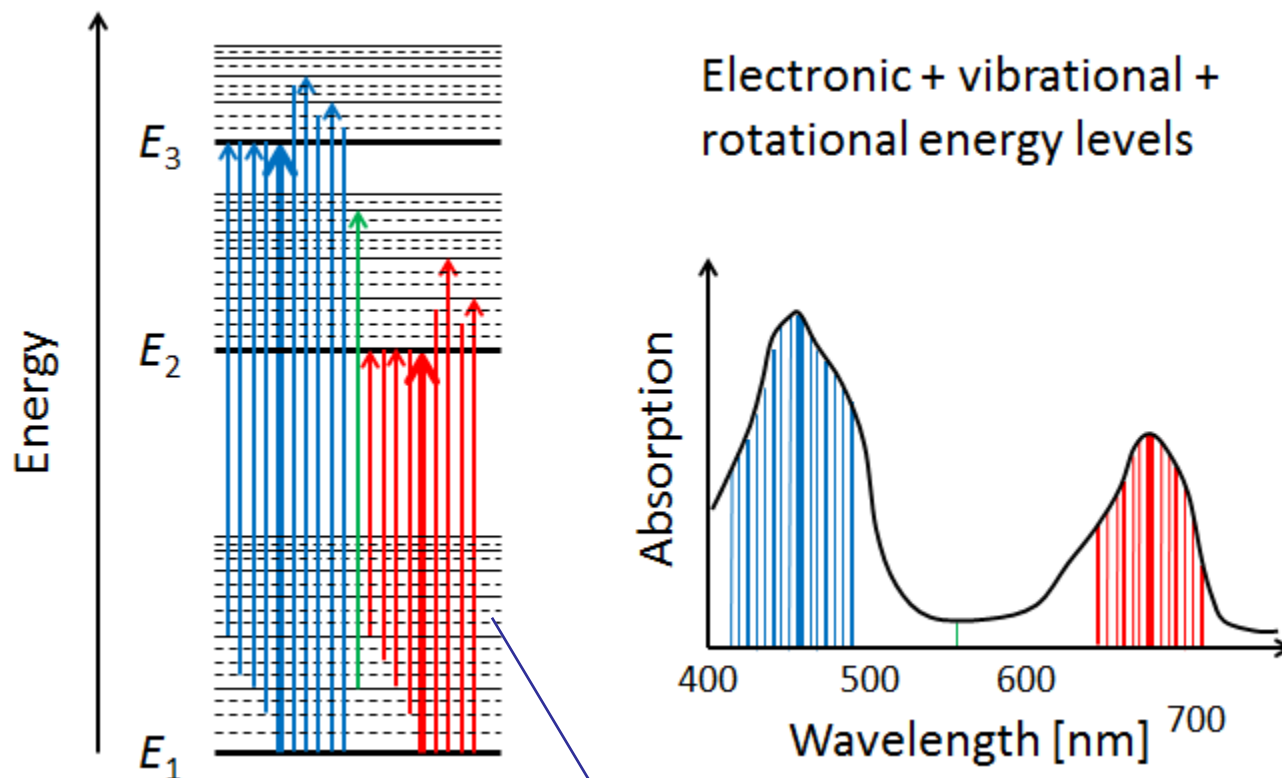


Representación de niveles de energía de los electrones y vibratoria en una molécula.

Niveles de energía vibratoria dentro de cada subcapa de electrones.

FÍSICA DE LA ABSORCIÓN

- Los átomos o moléculas muy simples tienen picos de absorción bien marcados (de banda angosta).
- Las moléculas más complejas admiten, además de transición de electrones entre distintas subcapas, las moléculas tienen modos de vibración y rotación.



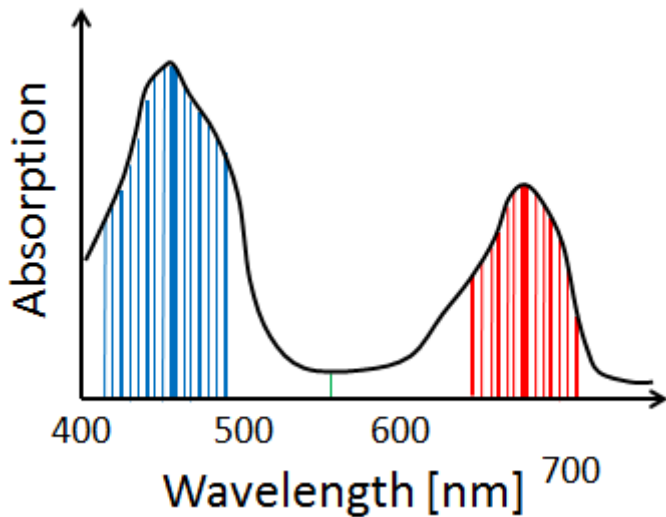
Representación de niveles de energía de los electrones, vibratoria y rotacional en una molécula.

Niveles de energía rotacional dentro de cada subcapa de electrones.

El espectro de absorción aparece continuo a la resolución de la mayoría de los instrumentos.

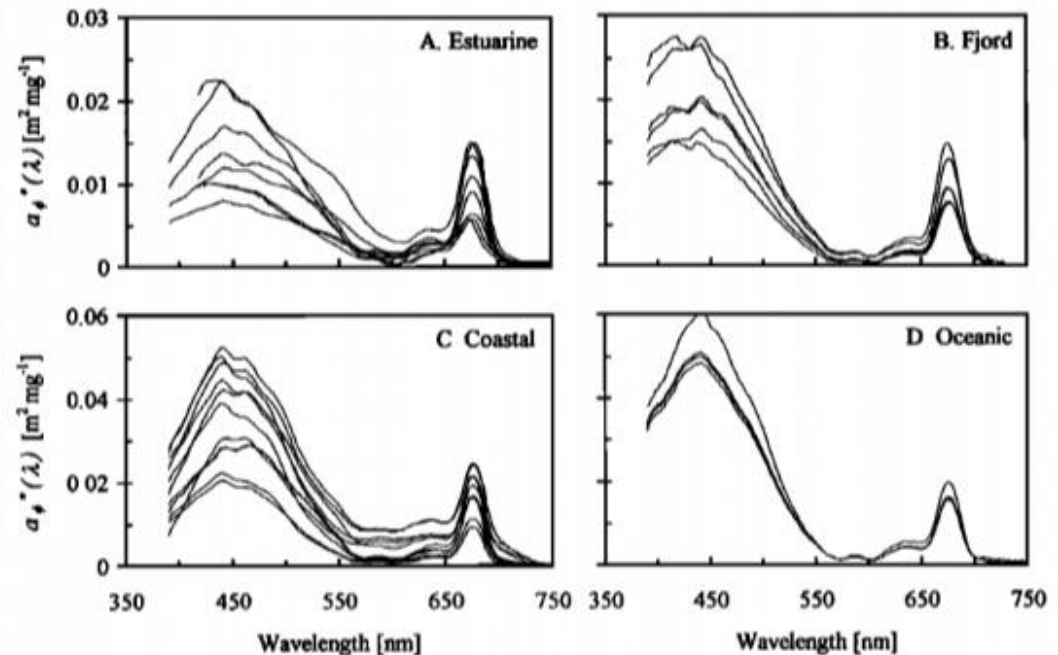
- Los átomos o moléculas muy simples tienen picos de absorción bien marcados (de banda angosta).
- Las moléculas más complejas admiten, además de transición de electrones entre distintas subcapas, las moléculas tienen modos de vibración y rotación.

Espectro de absorción “promedio” de clorofila-a en fitoplancton



Hay variaciones debido a que el ambiente en el que se encuentra la molécula de clorofila (*in vivo*, *in vitro*) afecta sus modos de vibración y rotación.

Para caracterizar la absorción de distintas especies de fitoplancton, además, también influye la presencia de otros pigmentos.

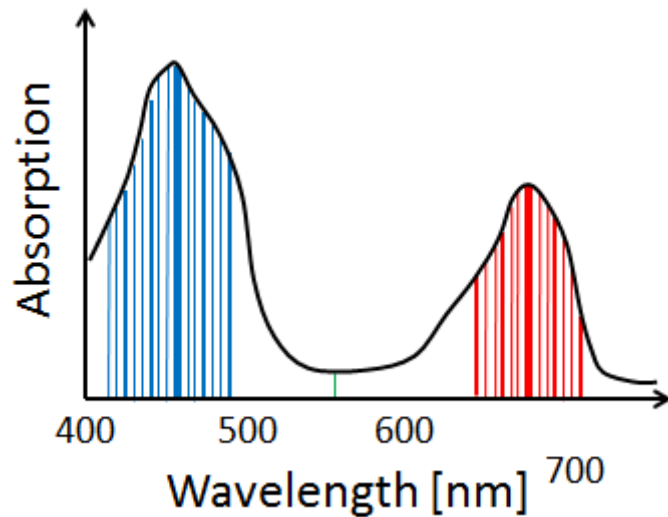


Ejemplos de absorción específica del fitoplancton de distintos ambientes.

Fuente: Roesler & Perry (1995)

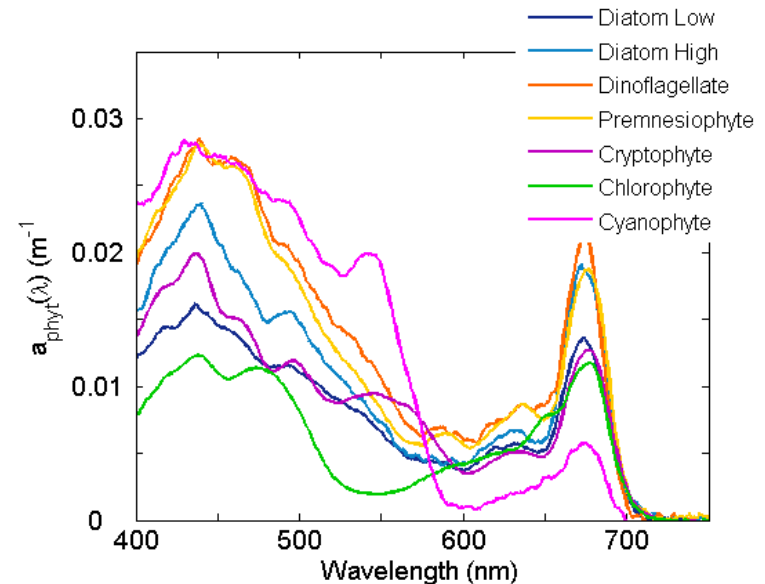
- Los átomos o moléculas muy simples tienen picos de absorción bien marcados (de banda angosta).
- Las moléculas más complejas admiten, además de transición de electrones entre distintas subcapas, las moléculas tienen modos de vibración y rotación.

Espectro de absorción “promedio” de clorofila-a en fitoplancton



Hay variaciones debido a que el ambiente en el que se encuentra la molécula de clorofila (*in vivo*, *in vitro*) afecta sus modos de vibración y rotación.

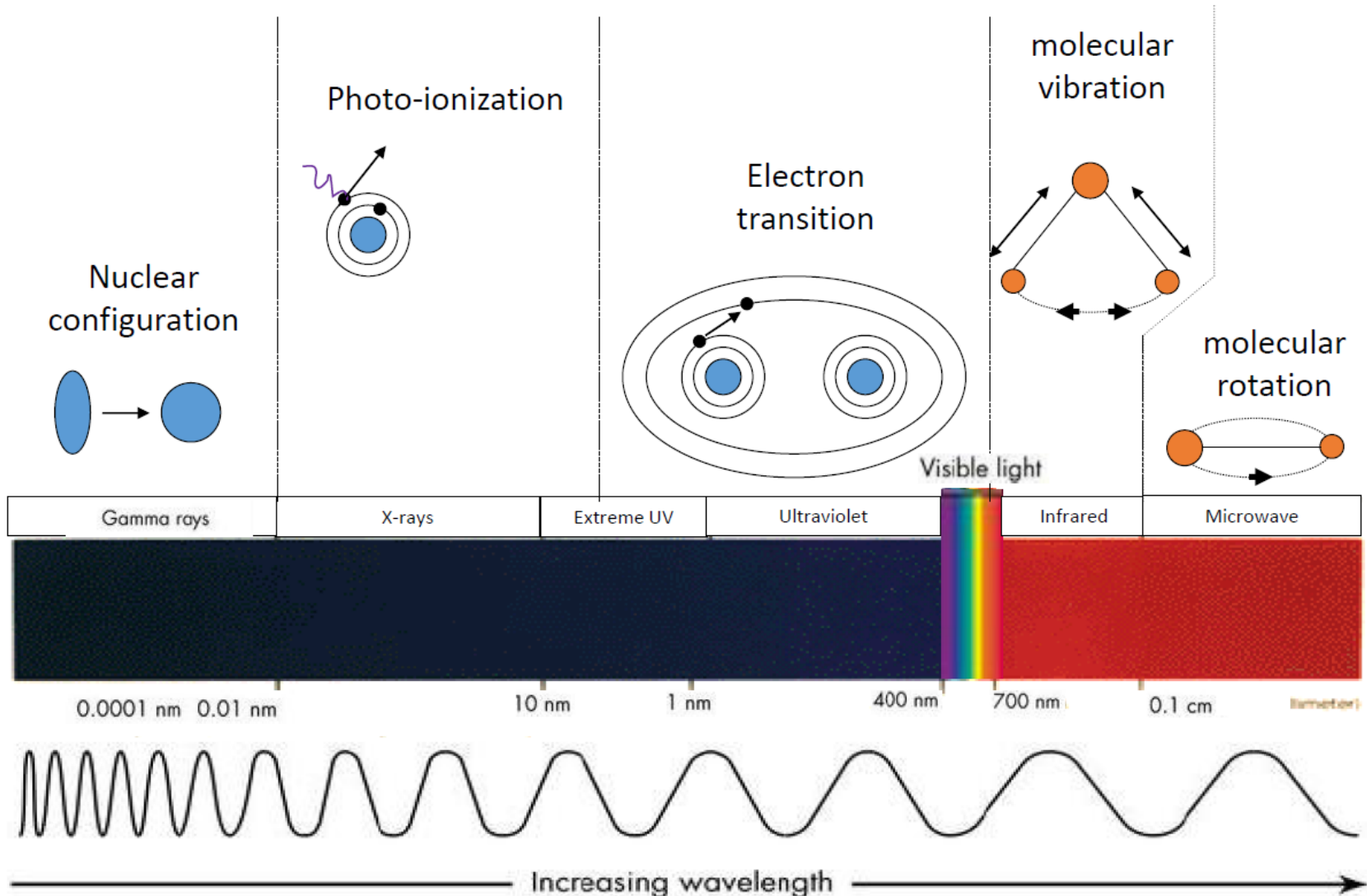
Para caracterizar la absorción de distintas especies de fitoplancton, además, también influye la presencia de otros pigmentos.



Ejemplos de absorción para distintos cultivos monoespecíficos de fitoplancton.

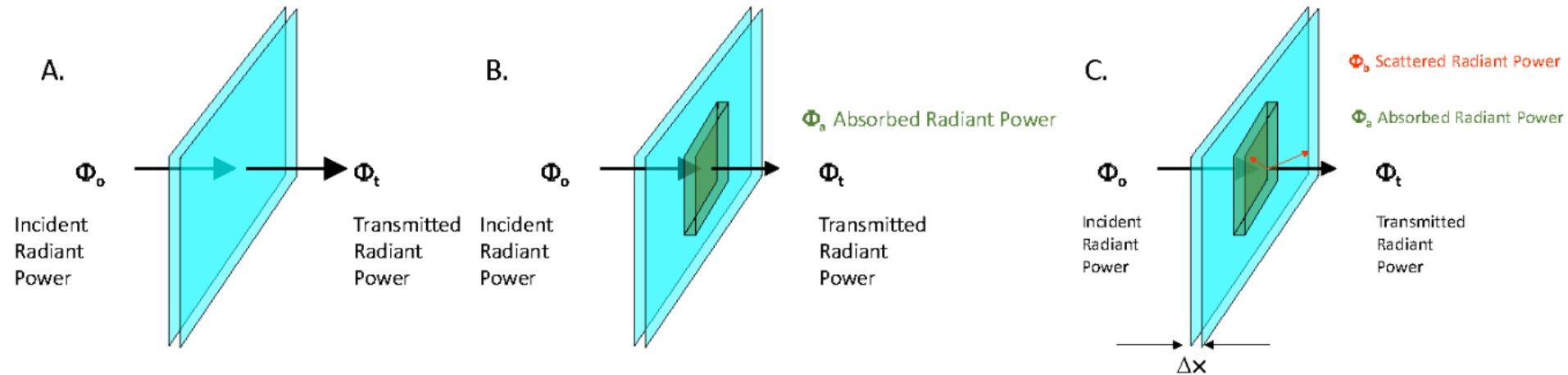
Fuente: Mobley, Boss & Roesler et al. (2020)

INTERACCIÓN ENTRE ENERGÍA Y MATERIA



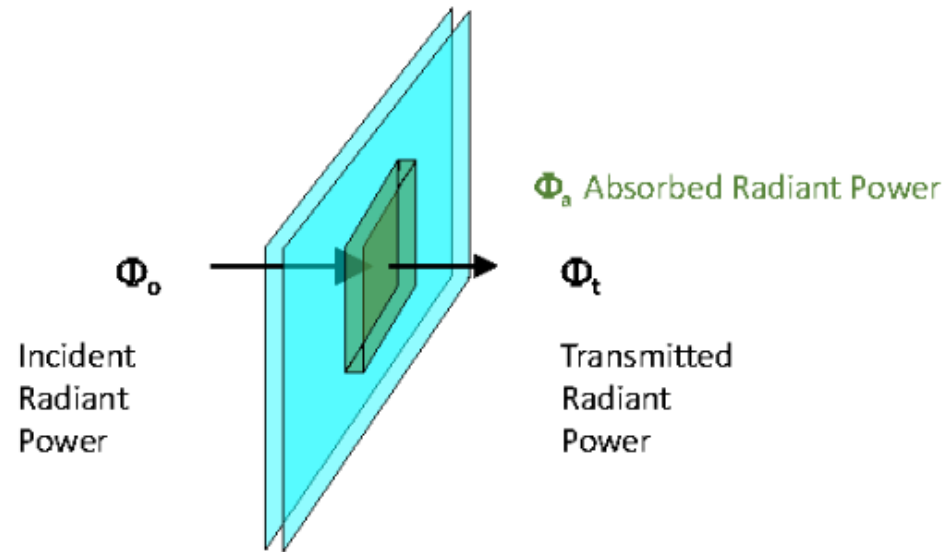
TEORÍA DE MEDICIÓN DE LA ABSORCIÓN

- **Capa *fin* de material.**
- **Cada fotón tiene probabilidad para un evento óptico:** puede ser transmitido o absorbido o dispersado (no dispersado y luego absorbido).



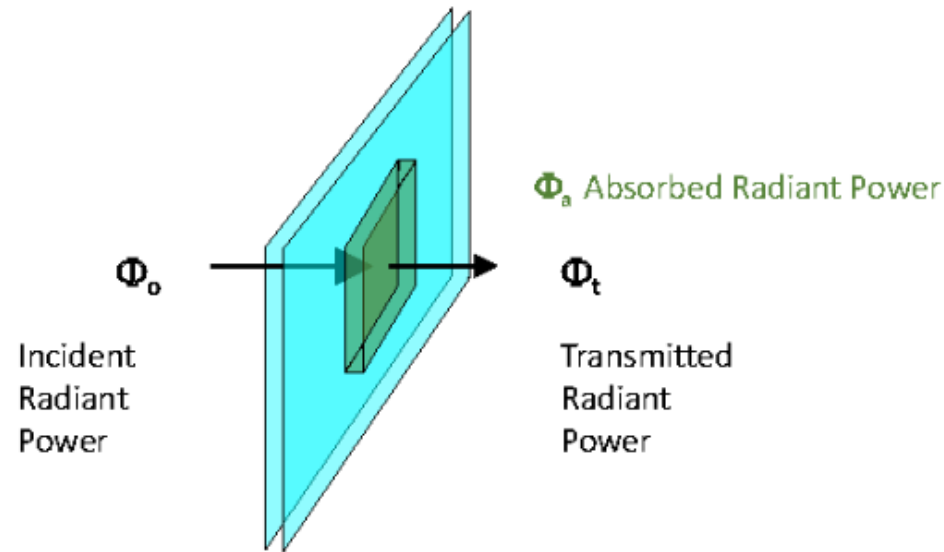
- Si $\Phi_0 = \Phi_t \rightarrow$ No hay atenuación (caso A, material no atenuante)
- Si $\Phi_0 < \Phi_t \rightarrow$ Hay atenuación que puede ser debida a absorción (caso B, material absorbente) o debida a dispersión o y absorción (caso C, material absorbente y dispersante)

TEORÍA DE MEDICIÓN DE LA ABSORCIÓN



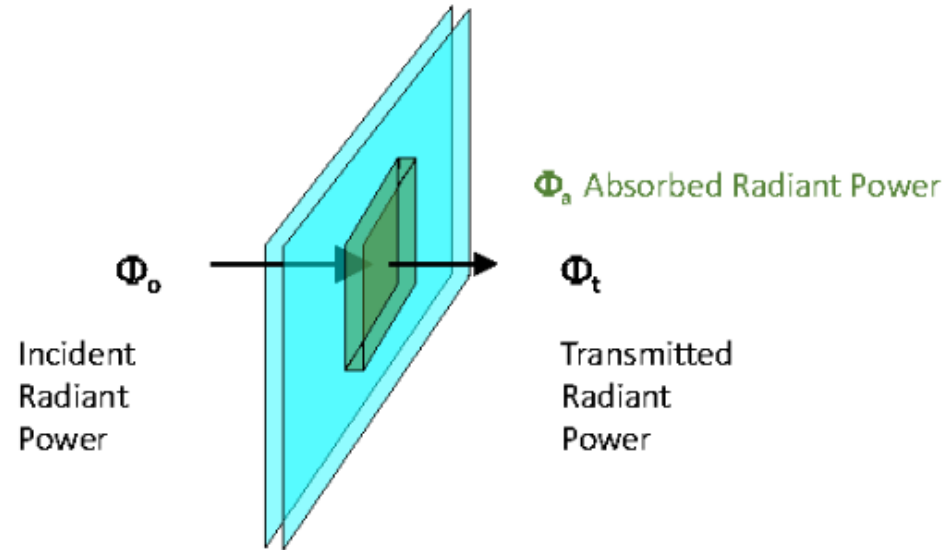
- La transmitancia se define como: $T = \frac{\Phi_t}{\Phi_0}$ y la absorptancia se define como $A = \frac{\Phi_a}{\Phi_0} = \frac{\Phi_0 - \Phi_t}{\Phi_0}$

TEORÍA DE MEDICIÓN DE LA ABSORCIÓN



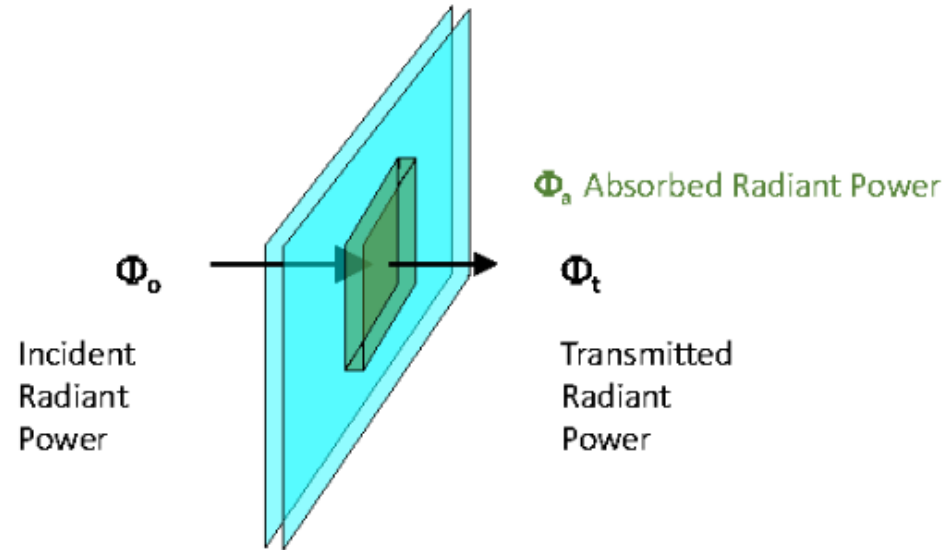
- La transmitancia se define como: $T = \frac{\Phi_t}{\Phi_0}$ y la absorptancia se define como $A = \frac{\Phi_a}{\Phi_0} = \frac{\Phi_0 - \Phi_t}{\Phi_0}$
- El **coeficiente de absorción** [m^{-1}] es la absorptancia por unidad de distancia: $a = \frac{A}{\Delta x}$

TEORÍA DE MEDICIÓN DE LA ABSORCIÓN



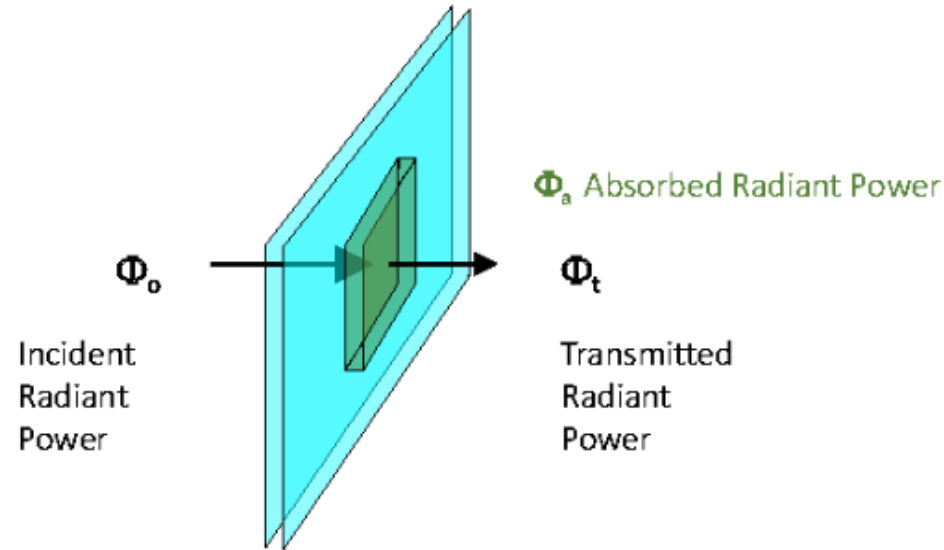
- La transmitancia se define como: $T = \frac{\Phi_t}{\Phi_0}$ y la absorptancia se define como $A = \frac{\Phi_a}{\Phi_0} = \frac{\Phi_0 - \Phi_t}{\Phi_0}$
- El **coeficiente de absorción** [m^{-1}] es la absorptancia por unidad de distancia: $a = \frac{A}{\Delta x}$
- Entonces para una capa infinitesimal: $a\Delta x = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{-\Delta\Phi}{\Phi}$

TEORÍA DE MEDICIÓN DE LA ABSORCIÓN



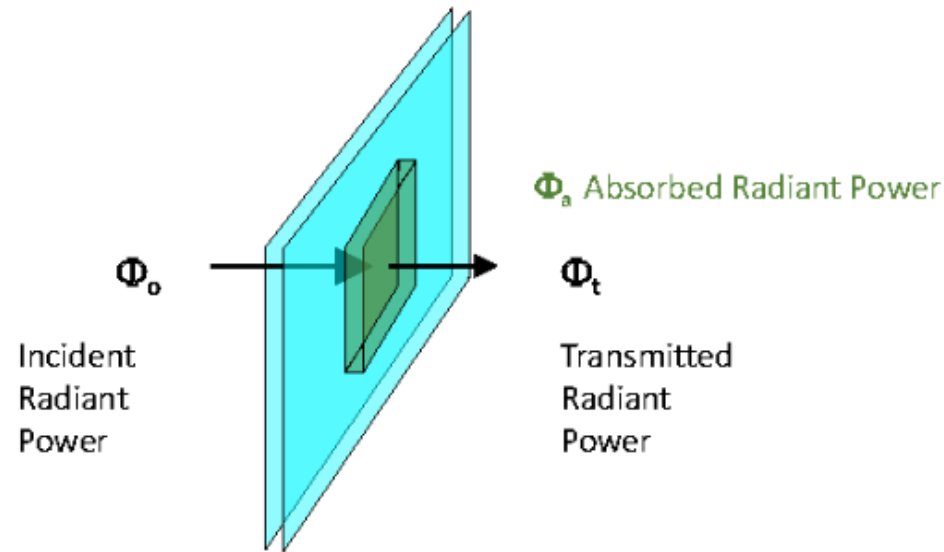
- La transmitancia se define como: $T = \frac{\Phi_t}{\Phi_0}$ y la absorptancia se define como $A = \frac{\Phi_a}{\Phi_0} = \frac{\Phi_0 - \Phi_t}{\Phi_0}$
- El **coeficiente de absorción** [m^{-1}] es la absorptancia por unidad de distancia: $a = \frac{A}{\Delta x}$
- Entonces para una capa infinitesimal: $a\Delta x = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{-\Delta\Phi}{\Phi}$
- Asumiendo a constante en la capa de espesor x e integrando: $\int_0^x a dx = - \int_{\Phi_0}^{\Phi_t} \frac{1}{\Phi} d\Phi$

TEORÍA DE MEDICIÓN DE LA ABSORCIÓN



- La transmitancia se define como: $T = \frac{\Phi_t}{\Phi_0}$ y la absorptancia se define como $A = \frac{\Phi_a}{\Phi_0} = \frac{\Phi_0 - \Phi_t}{\Phi_0}$
- El **coeficiente de absorción** [m^{-1}] es la absorptancia por unidad de distancia: $a = \frac{A}{\Delta x}$
- Entonces para una capa infinitesimal: $a\Delta x = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{-\Delta\Phi}{\Phi}$
- Asumiendo a constante en la capa de espesor x e integrando: $\int_0^x a dx = - \int_{\Phi_0}^{\Phi_t} \frac{1}{\Phi} d\Phi$
- $ax|_0^x = - \ln \Phi|_{\Phi_0}^{\Phi_t} \rightarrow a = -\frac{1}{x} \ln \left(\frac{\Phi_t}{\Phi_0} \right)$ a es la pérdida de potencia radiante por unidad de distancia

TEORÍA DE MEDICIÓN DE LA ABSORCIÓN



$$a = -\frac{1}{x} \ln \left(\frac{\Phi_t}{\Phi_0} \right) \rightarrow \Phi(x) = \Phi_0 e^{-ax}$$

- a es la **pérdida de potencia radiante por unidad de distancia**.
- A medida que la onda electromagnética pasa a través de materia absorbente:
 - Su amplitud decrece exponencialmente
 - Su longitud de onda no cambia

MEDICIÓN DE LA ABSORCIÓN

- Esquema básico de un espectrofotómetro.

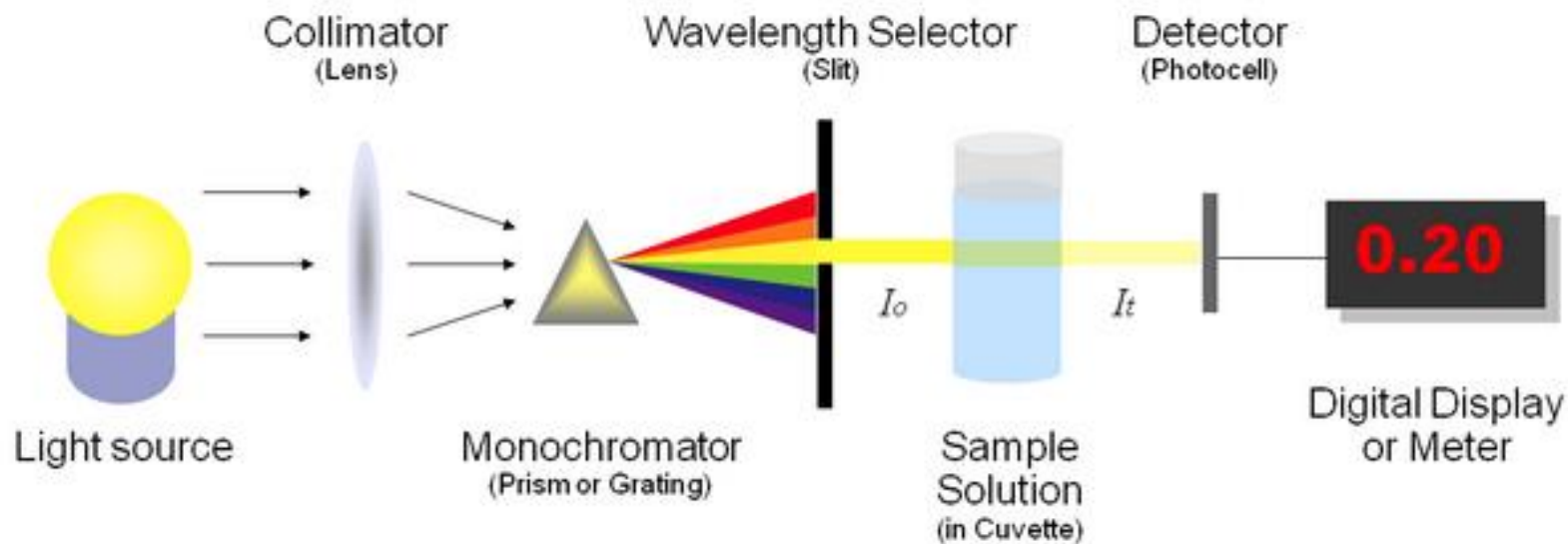


Figure 1: Basic structure of spectrophotometers (illustrated by Heesung Shim)

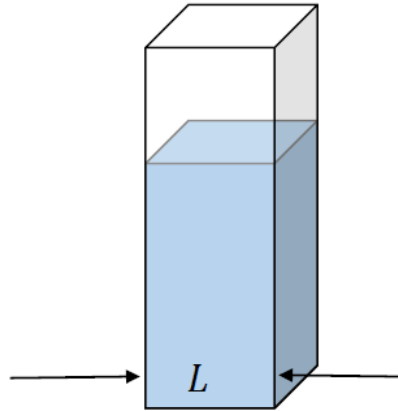
MEDICIÓN DE LA ABSORCIÓN

- Los espectrofotómetros dan como salida absorbancia (no absorptancia).

- $A = \frac{\Phi_a}{\Phi_0}$ (absorptancia)

- $A = \log_{10} \frac{\Phi_0}{\Phi_t} = -\log_{10}(1 - A)$ (absorbancia o densidad óptica)

- $a = \ln(10) \frac{A}{\Delta x} = 2.303 \frac{A}{L}$



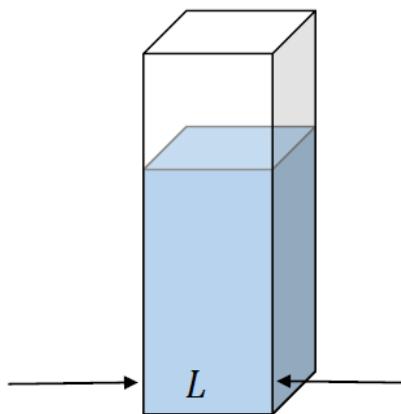
MEDICIÓN DE LA ABSORCIÓN

- Los espectrofotómetros dan como salida absorbancia (no absorptancia).

- $A = \frac{\Phi_a}{\Phi_0}$ (absorptancia)

- $A = \log_{10} \frac{\Phi_0}{\Phi_t} = -\log_{10}(1 - A)$ (absorbancia o densidad óptica)

- $a = \ln(10) \frac{A}{\Delta x} = 2.303 \frac{A}{L}$



- La absorción es una propiedad conservativa: $a_{\text{tot}} = \sum_i a_i$

- La absorción es proporcional a la concentración (Ley de Beer):

$$\frac{a}{C} = a^* \quad \Rightarrow \quad a^* \text{ constante}$$

- **Corrección de línea de base (solución de referencia)**

$A_{\text{muestra}} - A_{\text{ref}}$ (generalmente es automático en los espectrofotómetros)

- **Estamos asumiendo que la dispersión de la luz es despreciable (la diferencia entre lo transmitido e incidente se pierde por absorción).**

$$A = \frac{\Phi_a}{\Phi_0} = \frac{\Phi_0 - \Phi_t}{\Phi_0}$$

Requiere el filtrado
de la muestra

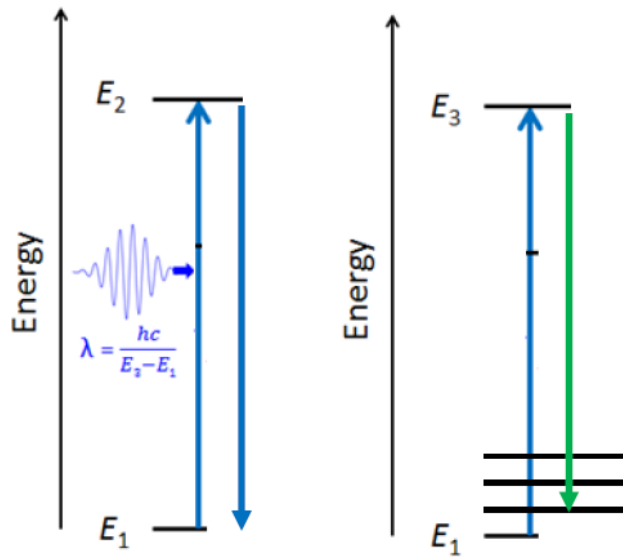
DISPERSIÓN

FÍSICA Y MEDICIONES

- Bibliografía:** Bohren, C. F., & Huffman, D. R. (2004). Absorption and Scattering of Light by Small Particles. Wiley-VCH, Germany.
- Fondriest Environmental, Inc. (2014). “Measuring Turbidity, TSS, and Water Clarity.” Fundamentals of Environmental Measurements. Web. < <https://www.fondriest.com/environmental-measurements/measurements/measuring-water-quality/turbidity-sensors-meters-and-methods/>>.
- Mobley, C., Boss, E., & Roesler, C., et al. (2020). Ocean Optics Web Book. Disponible en: <https://www.oceanopticsbook.info/>
- Ocean Optics Classes (2019). Web. Disponible en: <https://misclab.umeoce.maine.edu/ftp/classes/>
- Roesler, C.S., & Boss, E. (2008). In situ measurement of the inherent optical properties (IOPs) and potential for harmful algal bloom detection and coastal ecosystem observations. In book: Real-Time Coastal Observing Systems for Ecosystem Dynamics and Harmful Algal Bloom. Babin, M., Roesler, C.S., and Cullen, J.J. (eds.). Publisher: UNESCO

FÍSICA DE LA DISPERSIÓN

- **Recordando: la dispersión ocurre cuando la luz cambia su dirección de propagación y/o su longitud de onda.**
- Cuando cambia la dirección y no cambia la longitud de onda → dispersión elástica
- Cuando cambia la longitud de onda (usualmente a una longitud de onda mayor y usualmente también cambia de dirección). → dispersión inelástica



Cuánticamente

- **Recordando: la dispersión ocurre cuando la luz cambia su dirección de propagación y/o su longitud de onda.**
- Cuando cambia la dirección y no cambia la longitud de onda → **dispersión elástica**
- Cuando cambia la longitud de onda (usualmente a una longitud de onda mayor y usualmente también cambia de dirección). → dispersión inelástica
- **La dispersión elástica ocurre fundamentalmente cuando hay un cambio en la parte real del índice de refracción (n) de una región del espacio a otra.**

¿Y qué es n ?

FÍSICA DE LA DISPERSIÓN

- **n** : cociente de la velocidad de la luz en el vacío (c_0) y en un medio (c).

$$n = \frac{c_0}{c} = \sqrt{\frac{\mu\epsilon}{\mu_0\epsilon_0}}$$

$$c = \frac{1}{\sqrt{\mu\epsilon}}$$

μ es la permeabilidad magnética

ϵ es la permitividad eléctrica

- n : cociente de la velocidad de la luz en el vacío (c_0) y en un medio (c).

$$n = \frac{c_0}{c} = \sqrt{\frac{\mu\epsilon}{\mu_0\epsilon_0}}$$

$$c = \frac{1}{\sqrt{\mu\epsilon}}$$

μ es la permeabilidad magnética

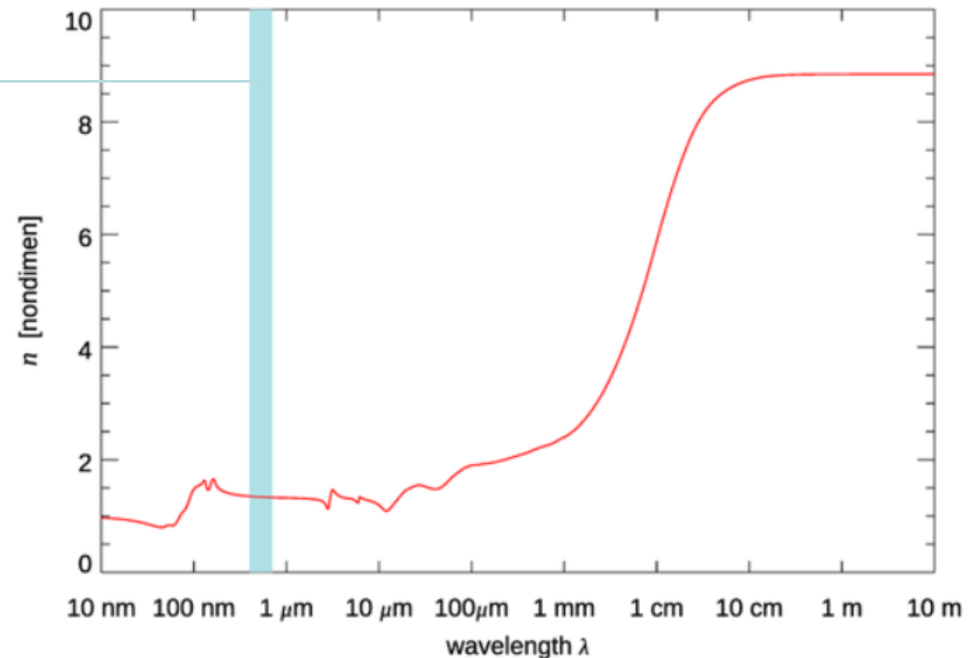
ϵ es la permitividad eléctrica

- Para un material dieléctrico (conductor pobre de la electricidad) como el **agua** $\mu = \mu_0$.

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}} \approx 1.33$$

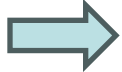
El índice de refracción es una propiedad del material que parameteriza los efectos acumulados de cómo la luz interactúa con los átomos individuales que componen el material.

n en función de λ para el agua



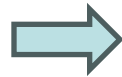
Rango visible

FÍSICA DE LA DISPERSIÓN

- Si n cambia de una región del espacio a otra \rightarrow ocurre dispersión
 - En este sentido toda la dispersión es igual, sin embargo, **cambia la manera en que se modela** según cómo ocurre el cambio de n .
-
- **Dispersión superficial**  Se refiere a la dispersión que se da por el cambio de n en la **frontera entre dos medios** (por ejemplo, la interface aire-agua).

- Si n cambia de una región del espacio a otra \rightarrow ocurre dispersión
- En este sentido toda la dispersión es igual, sin embargo, **cambia la manera en que se modela** según cómo ocurre el cambio de n .

▪ Dispersión superficial

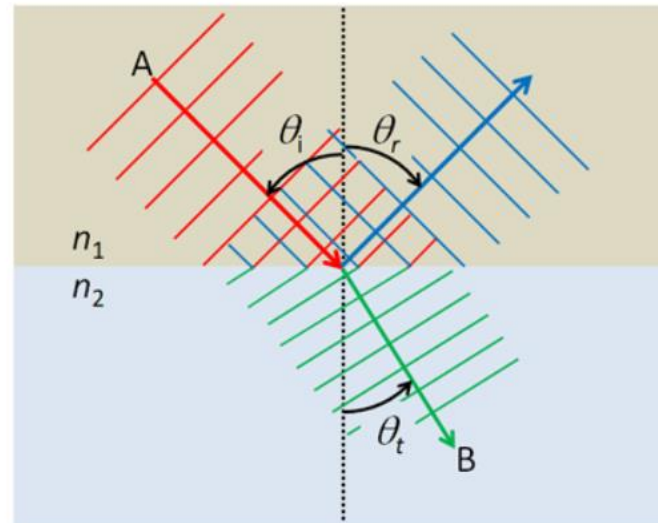


Se refiere a la dispersión que se da por el cambio de n en la **frontera entre dos medios** (por ejemplo, la interface aire-agua).

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$$

$$\theta_r = \theta_i$$

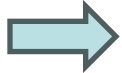

$$\lambda_2 = \frac{n_1}{n_2} \lambda_1$$



La frecuencia de la onda no cambia, sí su longitud de onda entre el medio 1 y 2

Esquema de la ley de Snell y de la ley de reflexión de una onda plana incidente (roja) y las ondas transmitidas (verde) y reflejadas (azul).

Fuente: Mobley, Boss & Roesler et al. (2020)

- Si n cambia de una región del espacio a otra \rightarrow ocurre dispersión
 - En este sentido toda la dispersión es igual, sin embargo, **cambia la manera en que se modela** según cómo ocurre el cambio de n .
-
- **Dispersión superficial**  Se refiere a la dispersión que se da por el cambio de n en la **frontera entre dos medios** (por ejemplo, la interface aire-agua).
 - **Dispersión volumétrica**  Se refiere a la dispersión causada por un cambio en el n **dentro de un mismo medio**, como una masa de agua. Puede ser causada por la presencia de partículas discretas presentes en el medio, por fluctuaciones térmicas de la densidad, por la mezcla turbulenta de fluidos con diferentes propiedades físicas, etc.

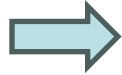
- Si n cambia de una región del espacio a otra \rightarrow ocurre dispersión
- En este sentido toda la dispersión es igual, sin embargo, **cambia la manera en que se modela** según cómo ocurre el cambio de n .

▪ Dispersión superficial



Se refiere a la dispersión que se da por el cambio de n en la **frontera entre dos medios** (por ejemplo, la interface aire-agua).

▪ Dispersión volumétrica



Se refiere a la dispersión causada por un cambio en el n **dentro de un mismo medio**, como una masa de agua. Puede ser causada por la presencia de partículas discretas presentes en el medio, por fluctuaciones térmicas de la densidad, por la mezcla turbulenta de fluidos con diferentes propiedades físicas, etc.

Partículas esféricas homogéneas embebidas en un medio con índice de refracción distinto: **Teoría de Mie**

\rightarrow resuelve (ecuaciones de Maxwell) cómo la luz incidente (de onda plana) es absorbida y dispersada por la esfera, incluyendo distribución angular y estado de polarización.

- La dispersión de la luz por una partícula depende de su tamaño respecto a la longitud de la onda incidente
- El parámetro de tamaño x , donde ρ es el radio de la esfera, n_m es el índice de refracción real del medio y λ la longitud de onda en el vacío:

$$x \equiv \frac{2\pi\rho}{\lambda_m} = \frac{2\pi\rho n_m}{\lambda}$$

$$\lambda_m = c / n_m \nu = \lambda / n_m$$

- La dispersión de la luz por una partícula depende de su tamaño respecto a la longitud de la onda incidente
- El parámetro de tamaño x , donde ρ es el radio de la esfera, n_m es el índice de refracción real del medio y λ la longitud de onda en el vacío:

$$x \equiv \frac{2\pi\rho}{\lambda_m} = \frac{2\pi\rho n_m}{\lambda}$$

$$\lambda_m = c / n_m \nu = \lambda / n_m$$

La teoría de Mie resuelve la absorción y dispersión (y por lo tanto atenuación) a través de esferas y es **exacta y válida** para esferas de **cualquier tamaño, índices de refracción y longitudes de onda**.

The output of Mie codes is usually given as various absorption and scattering *efficiencies*. The absorption efficiency Q_a , for example, gives the fraction of radiant energy incident on the sphere that is absorbed by the sphere. The term “energy incident on the sphere,” means the energy of the incident plane wave passing through an area equal to the cross-sectional (projected, or “shadow”) area of the sphere, $A_s = \pi\rho^2$. Likewise, the total scattering efficiency Q_b gives the fraction of incident energy that is scattered into all directions. Other efficiencies can be defined: $Q_c = Q_a + Q_b$ for total attenuation, Q_{bb} for backscattering, and so on.

Nota: la parte imaginaria del índice de refracción se relaciona con el coeficiente de absorción

$$m_s = n_s + ik_s$$

$$a_s(\lambda) = 4\pi k_s(\lambda) / \lambda,$$

FUNCIÓN DE DISPERSIÓN VOLUMÉTRICA

- Como la dispersión implica cambios de dirección, importa la **distribución angular**.
- **La función de dispersión volumétrica** describe la distribución angular de luz no polarizada dispersada desde su dirección inicial ($\hat{\xi}'$) a otra dirección ($\hat{\xi}$) para una longitud de onda λ .
- **Si el medio es isotrópico**, la dispersión es azimutalmente simétrica respecto a la dirección incidente, entonces la dispersión solo depende del ángulo ψ entre $\hat{\xi}'$ y $\hat{\xi}$:

$$\beta(\psi, \lambda) = \frac{1}{E(0, \lambda)} \frac{dI(\psi, \lambda)}{dV} \quad [\text{m}^{-1} \text{sr}^{-1}]$$

- Entonces β es la intensidad radiante dI que emana a un ángulo ψ de un elemento de volumen infinitesimal dV para una radiancia incidente E .
- La suposición de medio isotrópico es generalmente válido para aguas naturales.

- Dispersión de partículas pequeñas: $\rho \leq 0.1\lambda$
- Dispersores de “Rayleigh”
- Si pensamos en la dispersión de partículas (p.ej., sólidos suspendidos en agua), el medio (agua) se considera continuo y homogéneo sin dispersión. Sin embargo, el agua también dispersa, ya que a nivel atómico, las moléculas de agua son “partículas” .

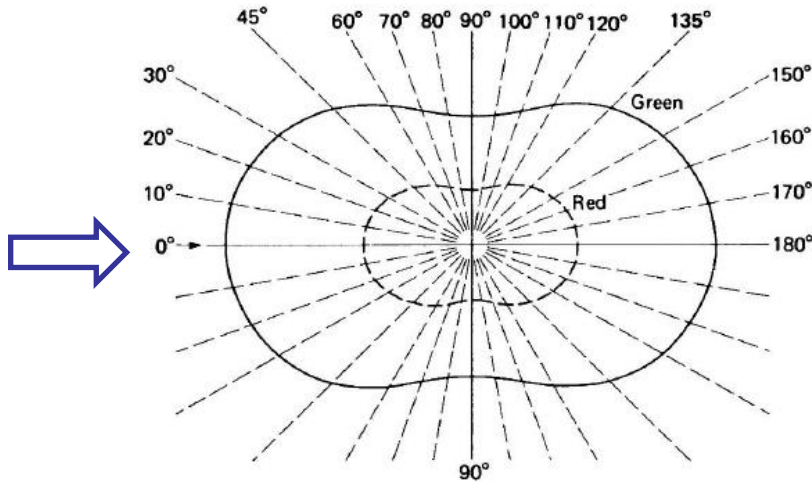


Fig. 2.2. Polar plot of intensity as a function of scattering angle for small particles ($r \approx 0.025 \mu\text{m}$) for green ($\lambda \approx 0.5 \mu\text{m}$) and red ($\lambda \approx 0.7 \mu\text{m}$) light. (By permission, from *Solar radiation*, N. Robinson, Elsevier, Amsterdam, 1966.)

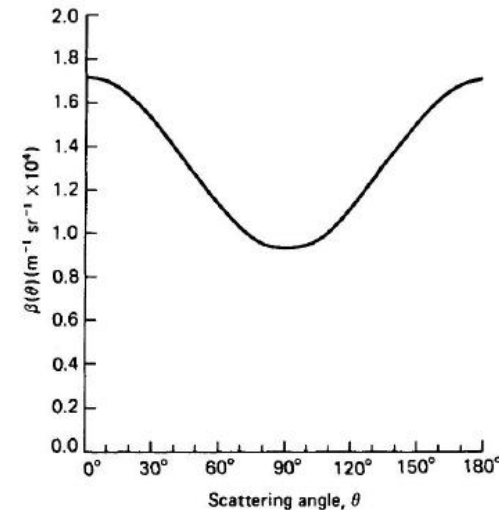


Fig. 4.8. Volume scattering function of pure water for light of wavelength 550 nm. The values are calculated on the basis of density fluctuation scattering, assuming that $\beta(90^\circ) = 0.93 \times 10^{-4} \text{ m}^{-1} \text{ sr}^{-1}$ and that $\beta(\theta) = \beta(90^\circ)(1 + 0.835 \cos^2 \theta)$ (following Morel, 1974).

DISPERSIÓN DE PARTÍCULAS

- Dispersión de partículas grandes: $\rho \geq 1\lambda$
- Dispersores de “Mie”
- Prevalece la difracción (dispersión a ángulos pequeños).

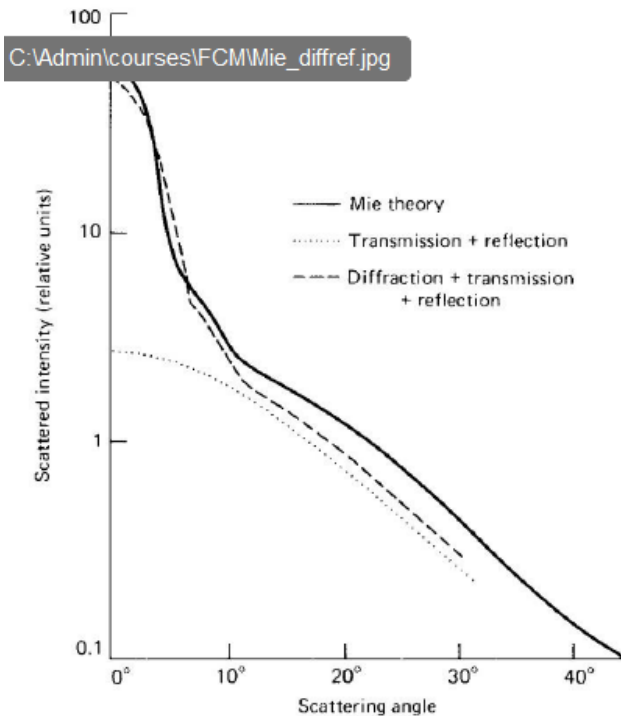


Fig. 4.1. Angular distribution of scattered intensity from transparent spheres calculated from Mie theory (Ashley & Cobb, 1958) or on the basis of transmission and reflection, or diffraction, transmission and reflection (Hodkinson & Greenleaves, 1963). The particles have a refractive index (relative to the surrounding medium) of 1.20, and have diameters 5–12 times the wavelength of the light. After Hodkinson & Greenleaves (1963).

DISPERSIÓN DE PARTÍCULAS

- Dispersión de partículas grandes: $\lambda \geq 1\rho$
- Dispersores de “Mie”
- Prevalece la difracción (dispersión a ángulos pequeños).

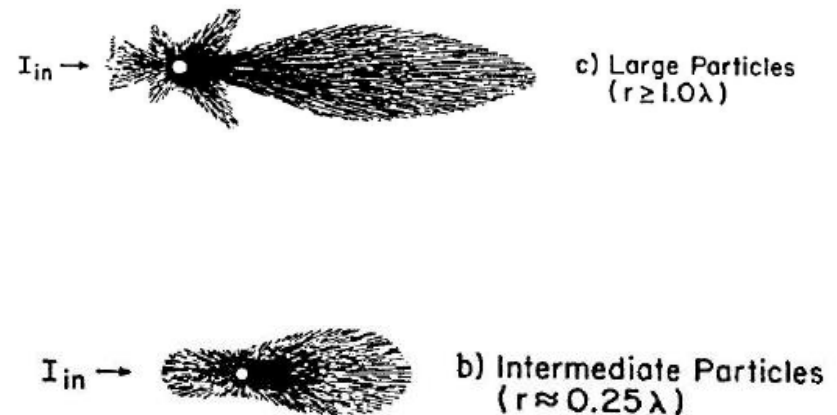
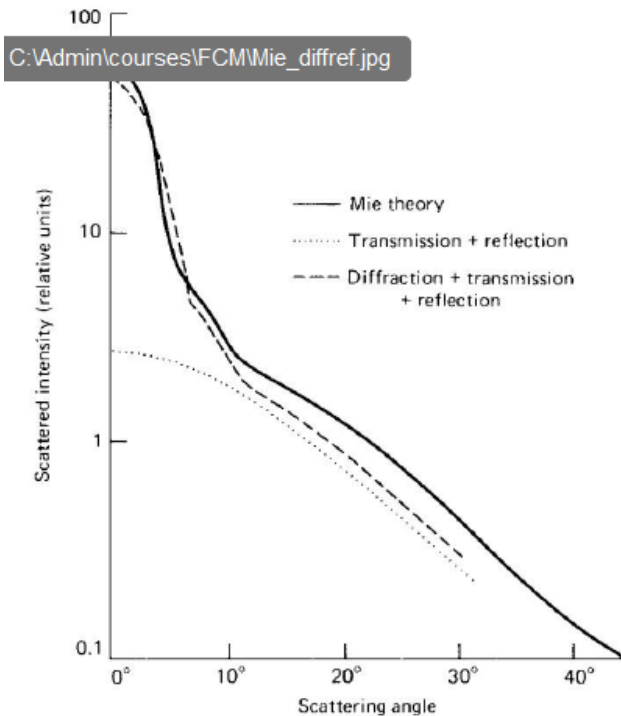


Fig. 4.1. Angular distribution of scattered intensity from transparent spheres calculated from Mie theory (Ashley & Cobb, 1958) or on the basis of transmission and reflection, or diffraction, transmission and reflection (Hodkinson & Greenleaves, 1963). The particles have a refractive index (relative to the surrounding medium) of 1.20, and have diameters 5–12 times the wavelength of the light. After Hodkinson & Greenleaves (1963).

DISPERSIÓN DE PARTÍCULAS

SMALL PARTICLES
SMALLER THAN 1/10 THE WAVELENGTH OF LIGHT
SYMMETRIC SCATTERING



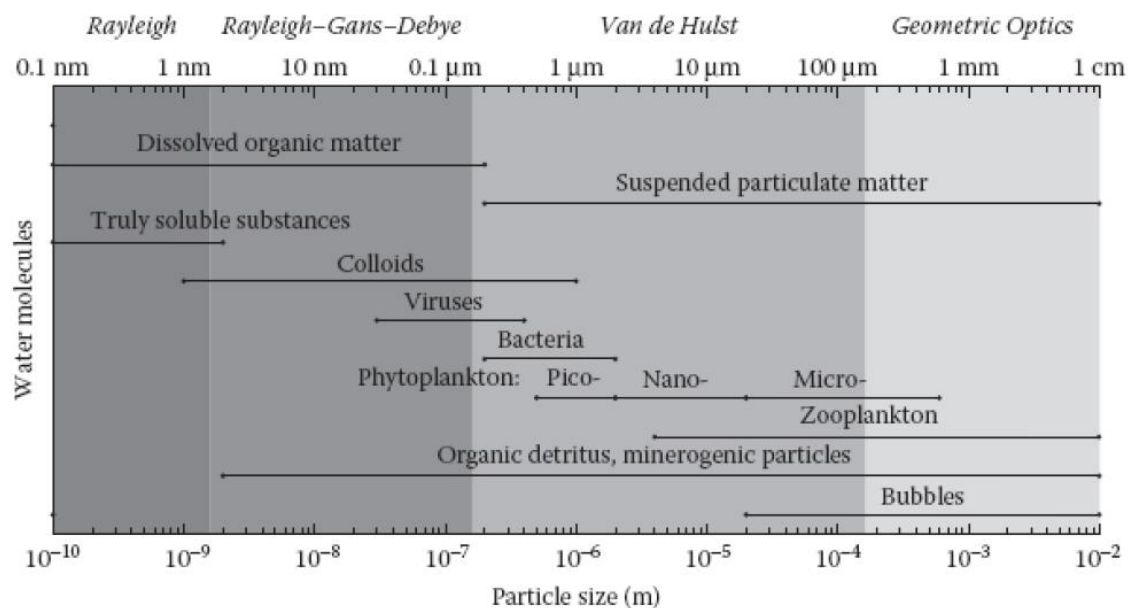
MEDIUM PARTICLES
APPROXIMATELY 1/4 THE WAVELENGTH OF LIGHT
SCATTERING CONCENTRATED IN FORWARD DIRECTION



LARGE PARTICLES
LARGER THAN THE WAVELENGTH OF LIGHT
EXTREME SCATTERING IN FORWARD DIRECTION

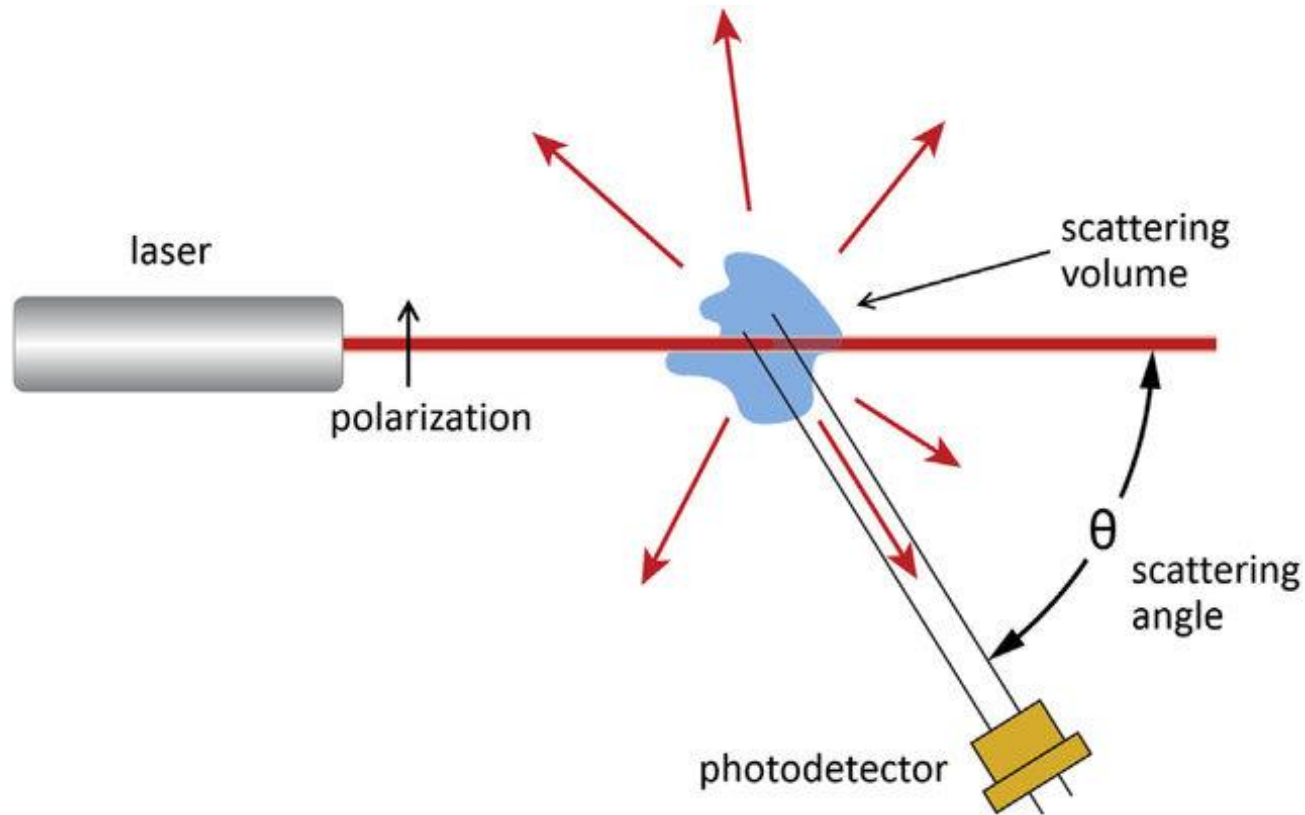


Applicable scattering theory



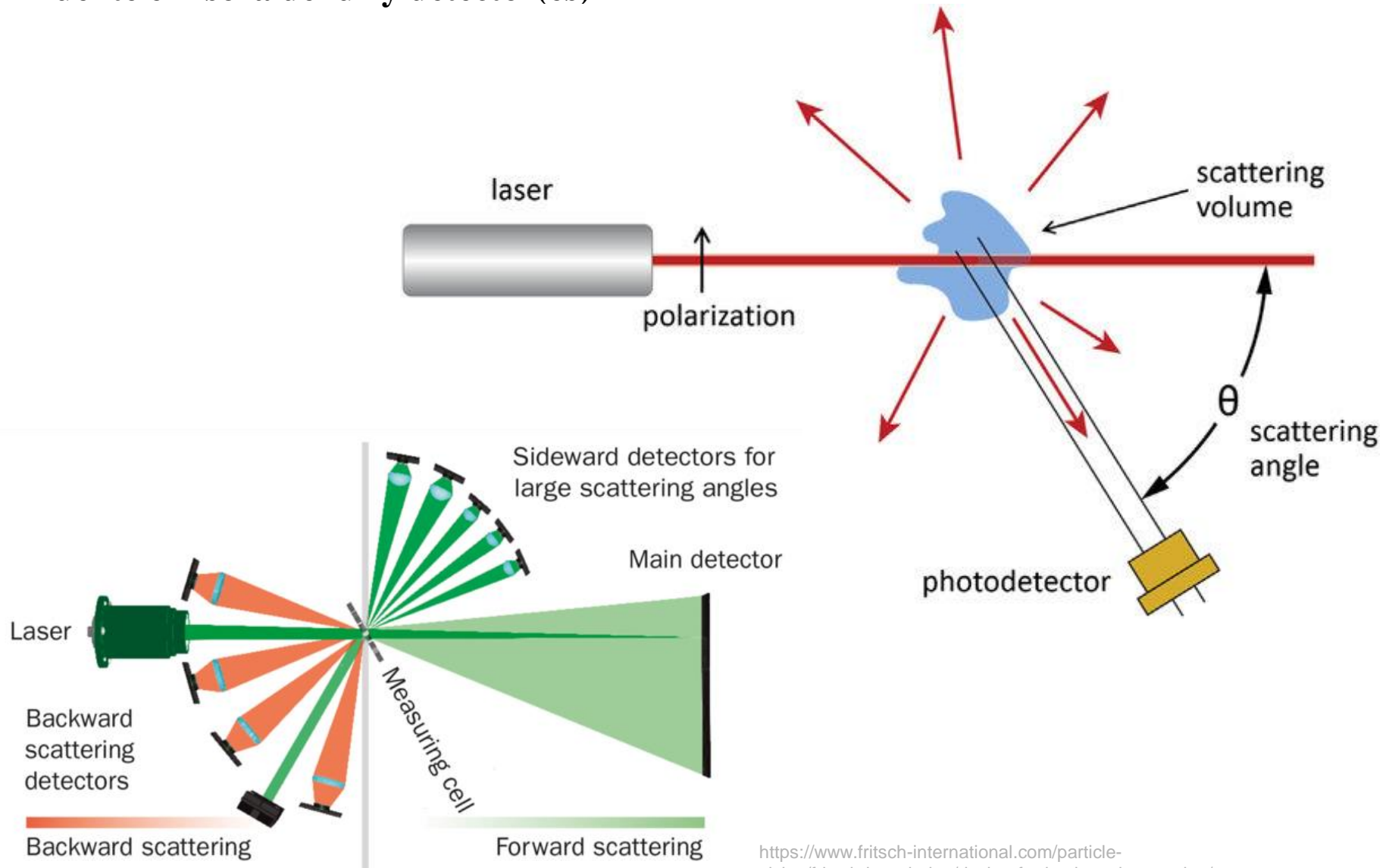
MEDICIONES DE LA DISPERSIÓN

- Fuente emisora de luz y detector(es)

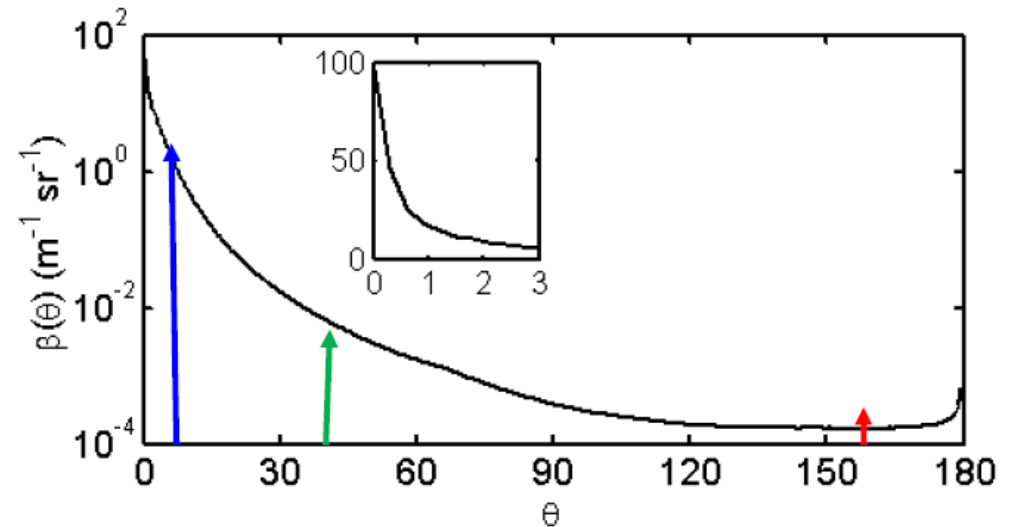
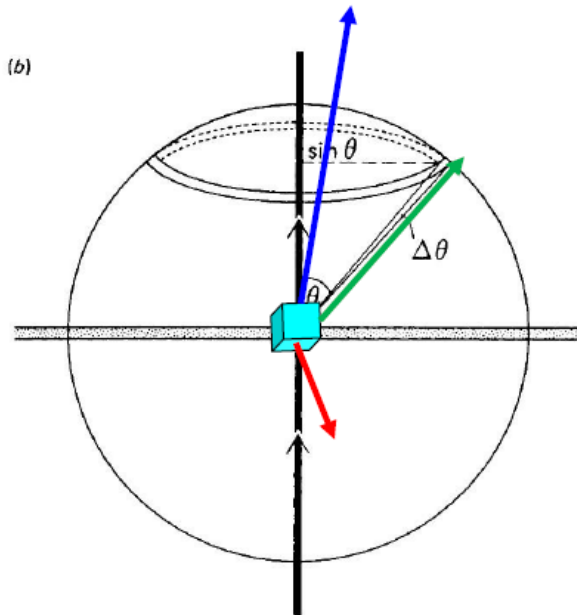


MEDICIONES DE LA DISPERSIÓN

- Fuente emisora de luz y detector(es)



- Mediciones de la función de dispersión volumétrica



$$\beta(\psi, \lambda) = \frac{1}{E(0, \lambda)} \frac{dI(\psi, \lambda)}{dV} \quad [\text{m}^{-1} \text{sr}^{-1}]$$

β es la intensidad radiante dI que emana a un ángulo ψ ($=\theta$ en las figuras) de un elemento de volumen infinitesimal dV para una radiancia incidente E .

COEFICIENTES DE DISPERSIÓN

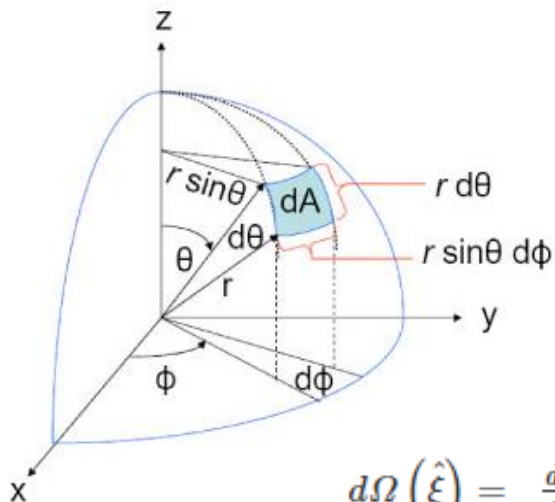
Coefficiente de dispersión, b : medida de la magnitud global de luz dispersada.

$$b = \int_{4\pi} \beta(\theta, \phi) d\Omega$$

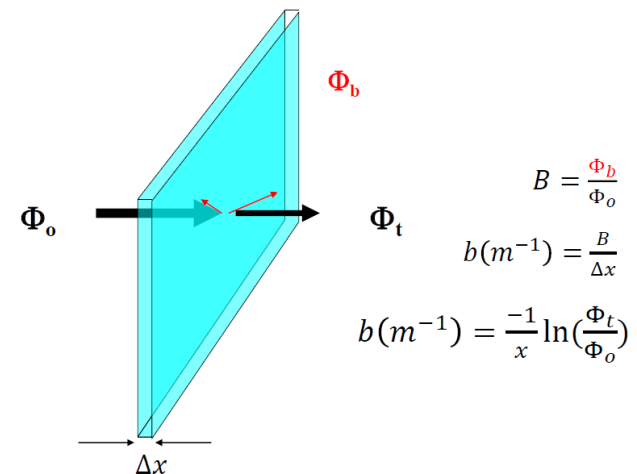
$$b = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \beta(\theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi$$

$$b = 2\pi \int_0^\pi \beta(\theta, \phi) \sin\theta d\theta$$

Si hay simetría azimutal



$$d\Omega(\hat{\xi}) = \frac{dA}{r^2} = \frac{(r \sin\theta d\phi)(r d\theta)}{r^2} = \sin\theta d\theta d\phi$$



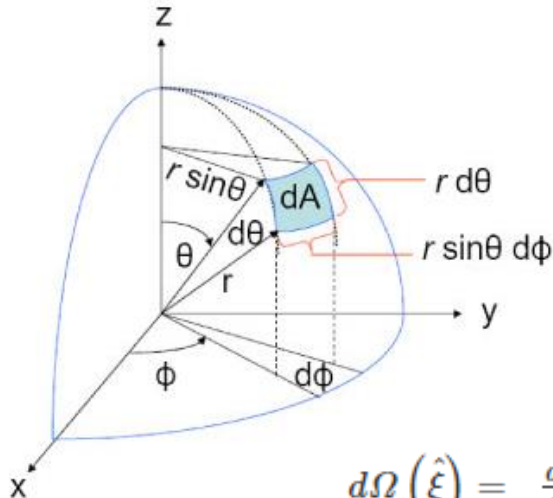
COEFICIENTES DE DISPERSIÓN

Coefficiente de retrodispersión, b_b : medida de la magnitud global de luz dispersada hacia el hemisferio posterior (de donde se origina la luz).

$$b = 2\pi \int_0^\pi \beta(\theta, \phi) \sin\theta \delta\theta$$

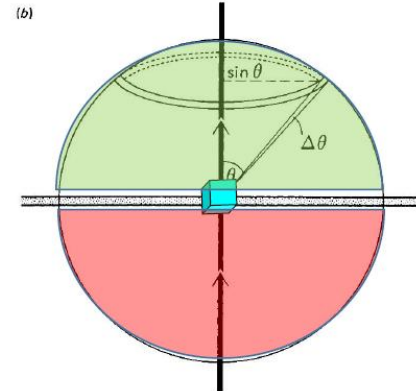
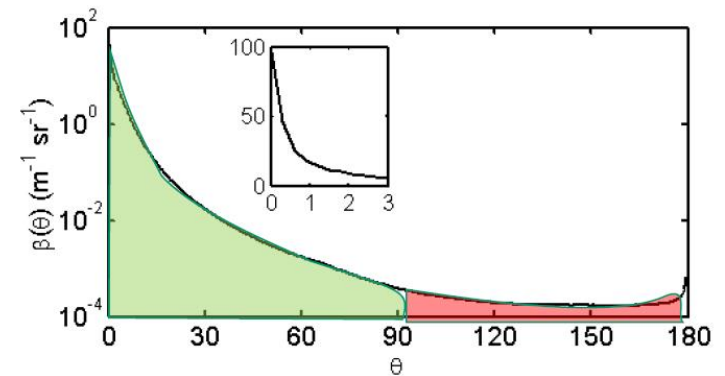
$$b_f = 2\pi \int_0^{\pi/2} \beta(\theta, \phi) \sin\theta \delta\theta$$

$$b_b = 2\pi \int_{\pi/2}^\pi \beta(\theta, \phi) \sin\theta \delta\theta$$



Si hay simetría azimutal

$$d\Omega(\hat{\xi}) = \frac{dA}{r^2} = \frac{(r \sin\theta d\phi)(r d\theta)}{r^2} = \sin\theta d\theta d\phi$$

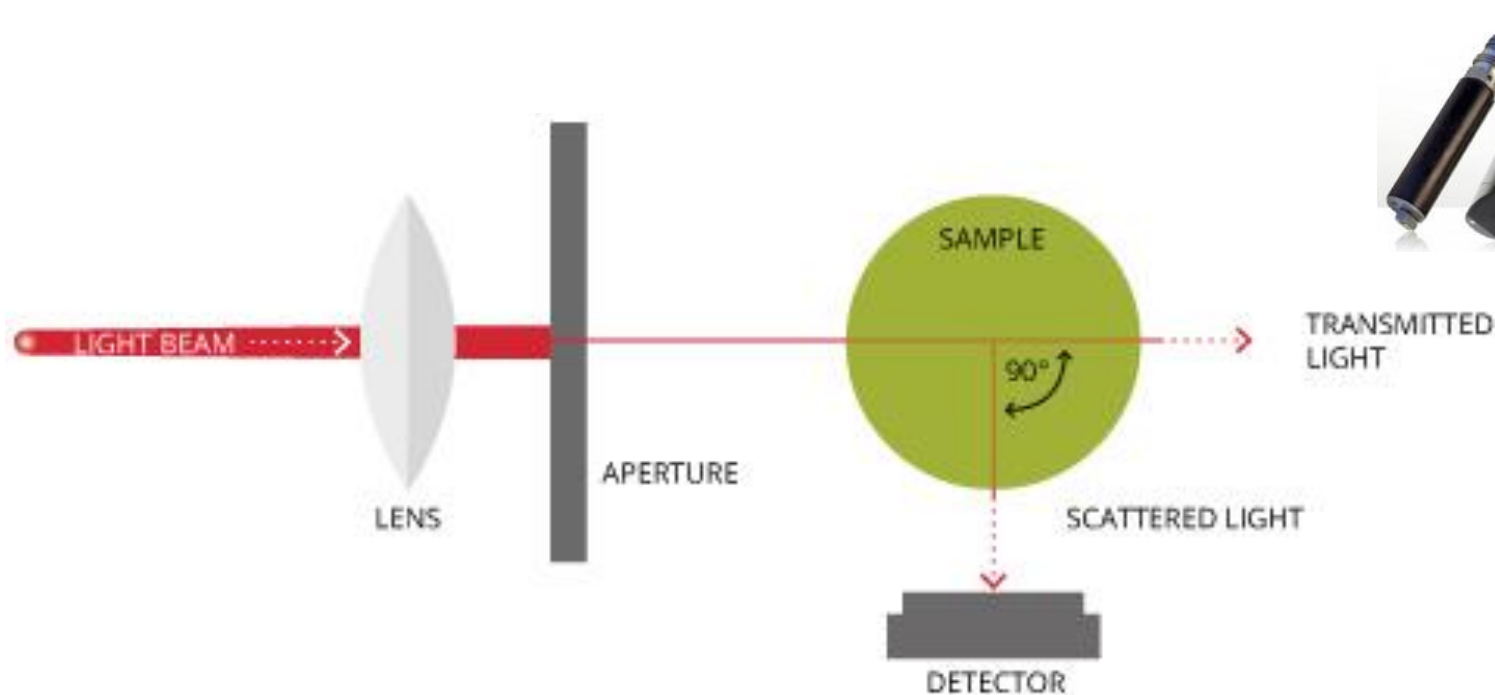


MEDICIONES DE LA DISPERSIÓN

- **Esquema básico de un turbidímetro**

- **Normativa ISO 7027 (Europea):**

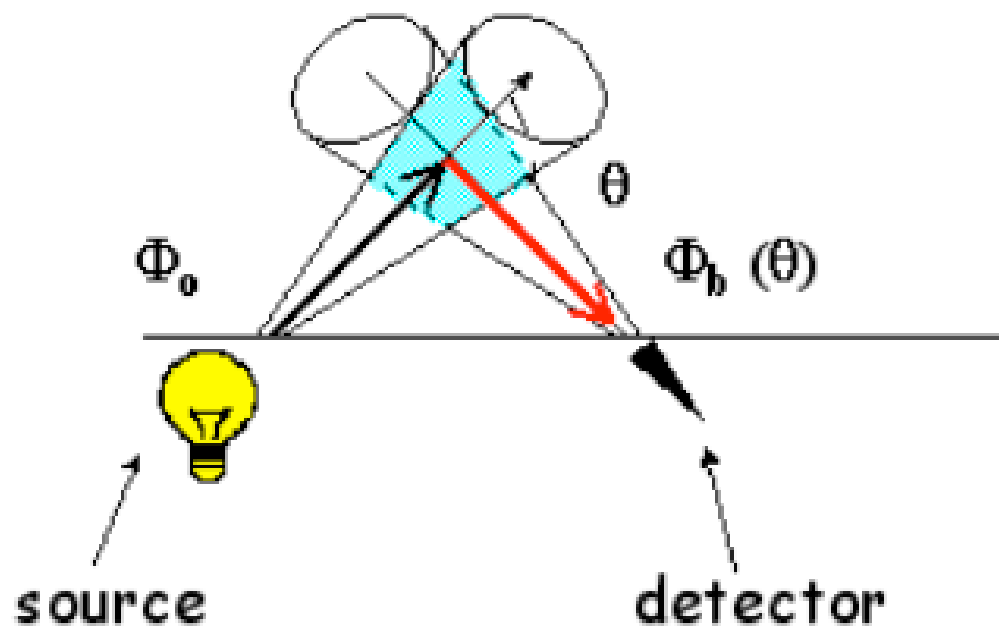
- Luz monocromática de longitud de onda centrada en 860 nm +/- 30 nm
- Fotodetector a un ángulo de 90° +/- 2.5°, con ángulo de aceptación de +/-10-15°
- Unidades: FNU (Formazin Nephelometric Units) – Sensores calibrados a estándar de formazina*.



*Una suspensión de 1,25 mg/L de sulfato de hidracina y 12,5 mg/L de hexametilentetramina en agua tiene una turbiedad de 1 FNU.

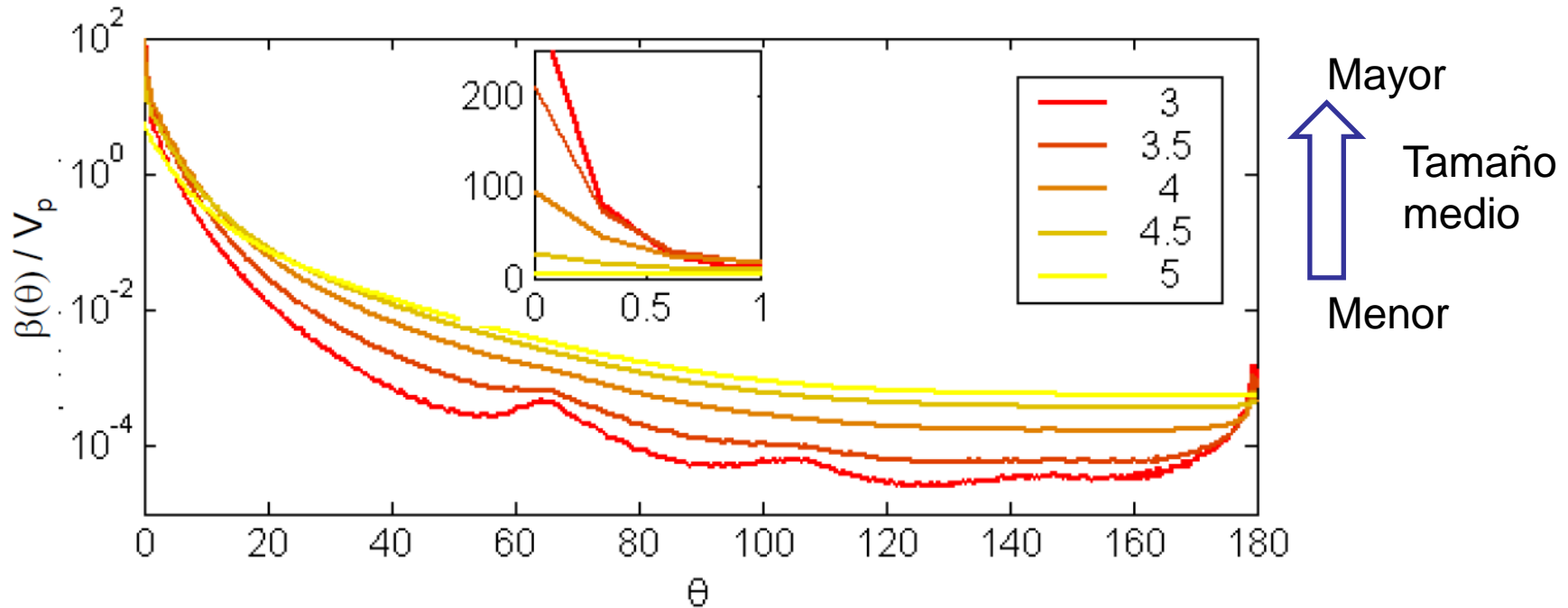
MEDICIONES DE LA DISPERSIÓN

- Diagrama conceptual de un sensor de dispersión de un solo ángulo (Roesler & Boss, 2008)



VARIACIONES EN LA DISPERSIÓN

$\beta(\theta)$ as a function of particle size distribution (size slope), holding refractive index constant



Roesler and Boss, 2008

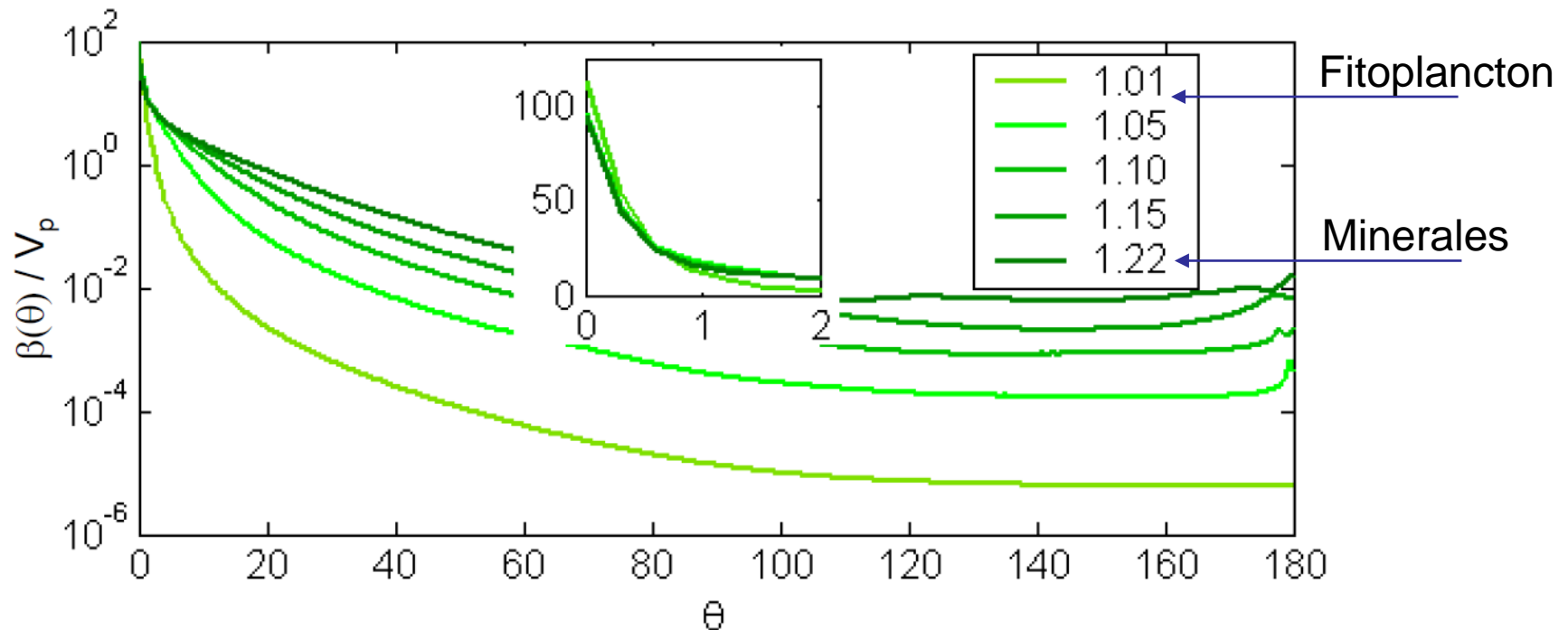
Normalizado a volumen total de partículas.

A una longitud de onda en que las partículas posean baja absorción.

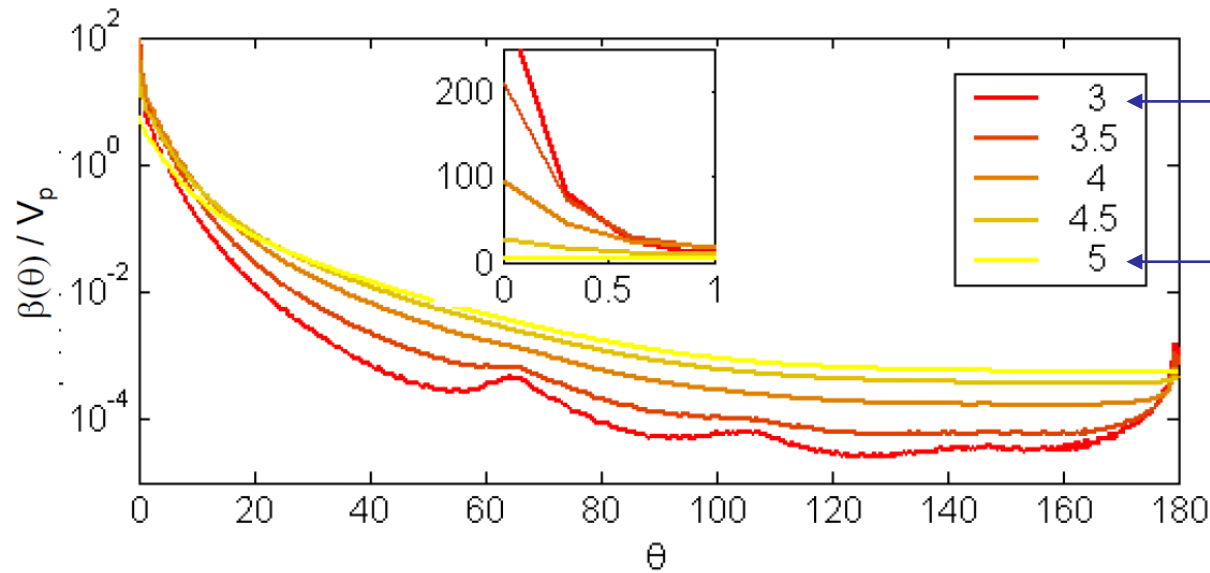
VARIACIONES EN LA DISPERSIÓN

$\beta(\theta)$ as a function of index of refraction, holding size spectrum constant

Índice de refracción respecto al medio: n_p/n_m



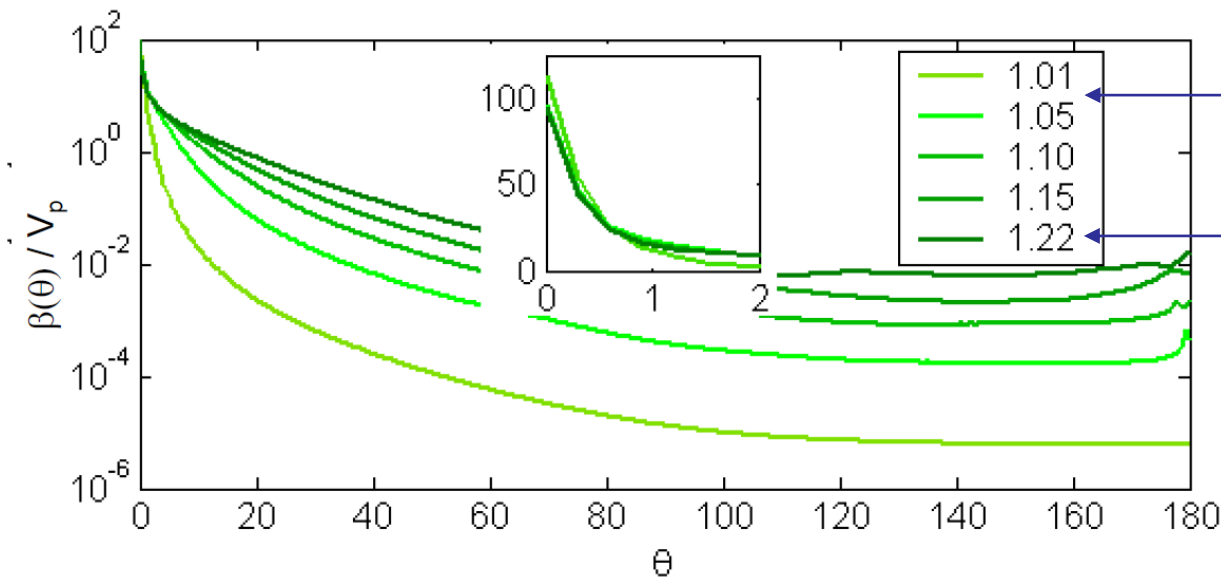
VARIACIONES EN LA DISPERSIÓN



Mayor diámetro promedio

Menor diámetro promedio

¿Qué “ve” más un turbidímetro?



Fitoplancton

Minerales

PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN LA DISPERSIÓN

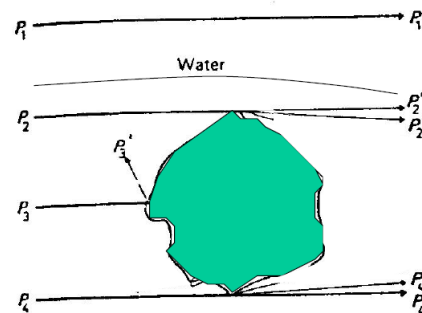
Parámetros que influyen en la dispersión de la luz por partículas:

- Tamaño (relación tamaño/longitud de onda)
- Composición: índice de refracción real e imaginario respecto al medio
- Forma
- Concentración

Efecto de la absorción:

- Describe la atenuación de la radiación EM a medida que pasa a través de la partícula.
- Reduce la radiación dispersada

Effect of Absorption in the extreme

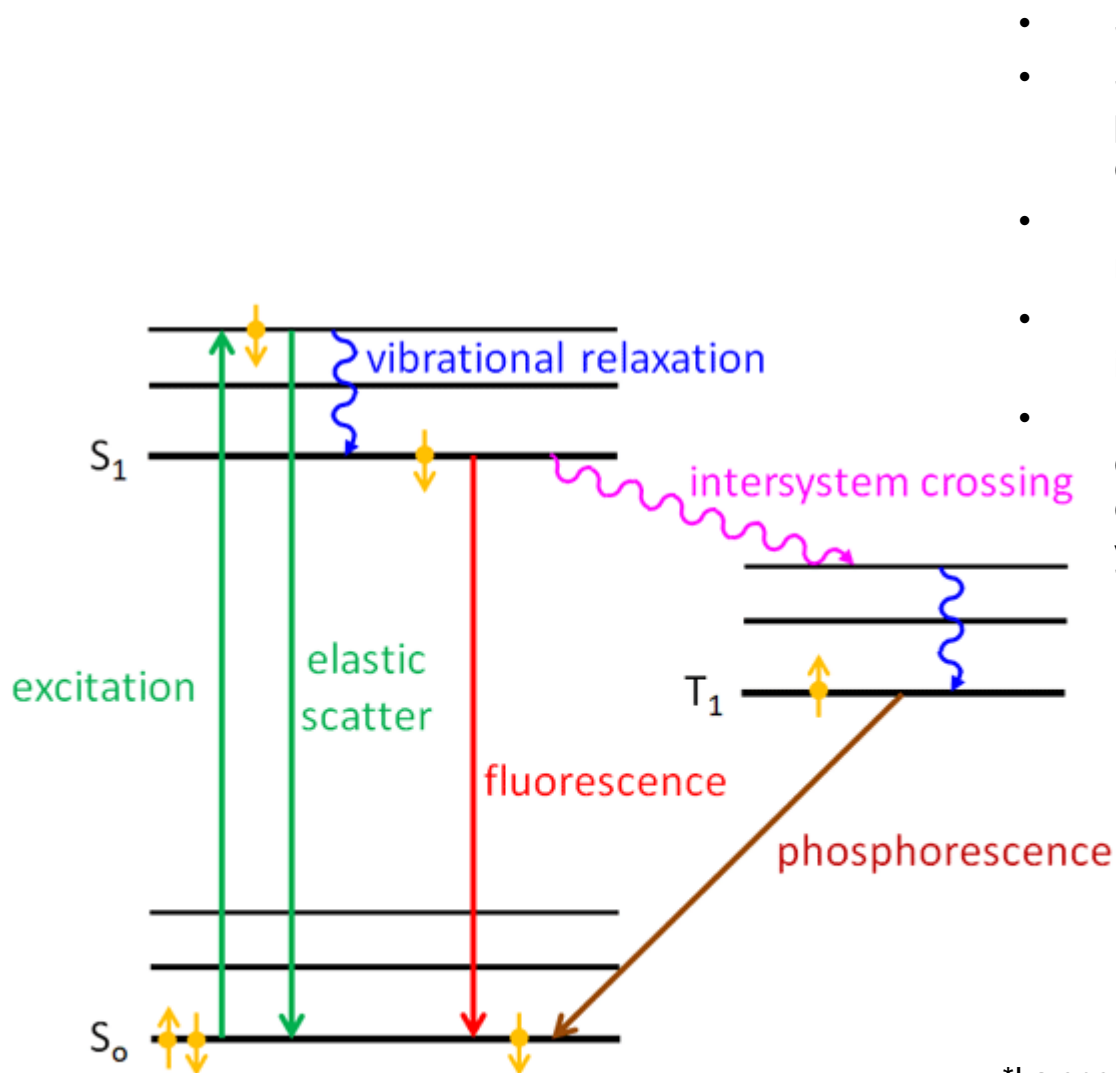


Only diffraction

FLUORESCENCIA

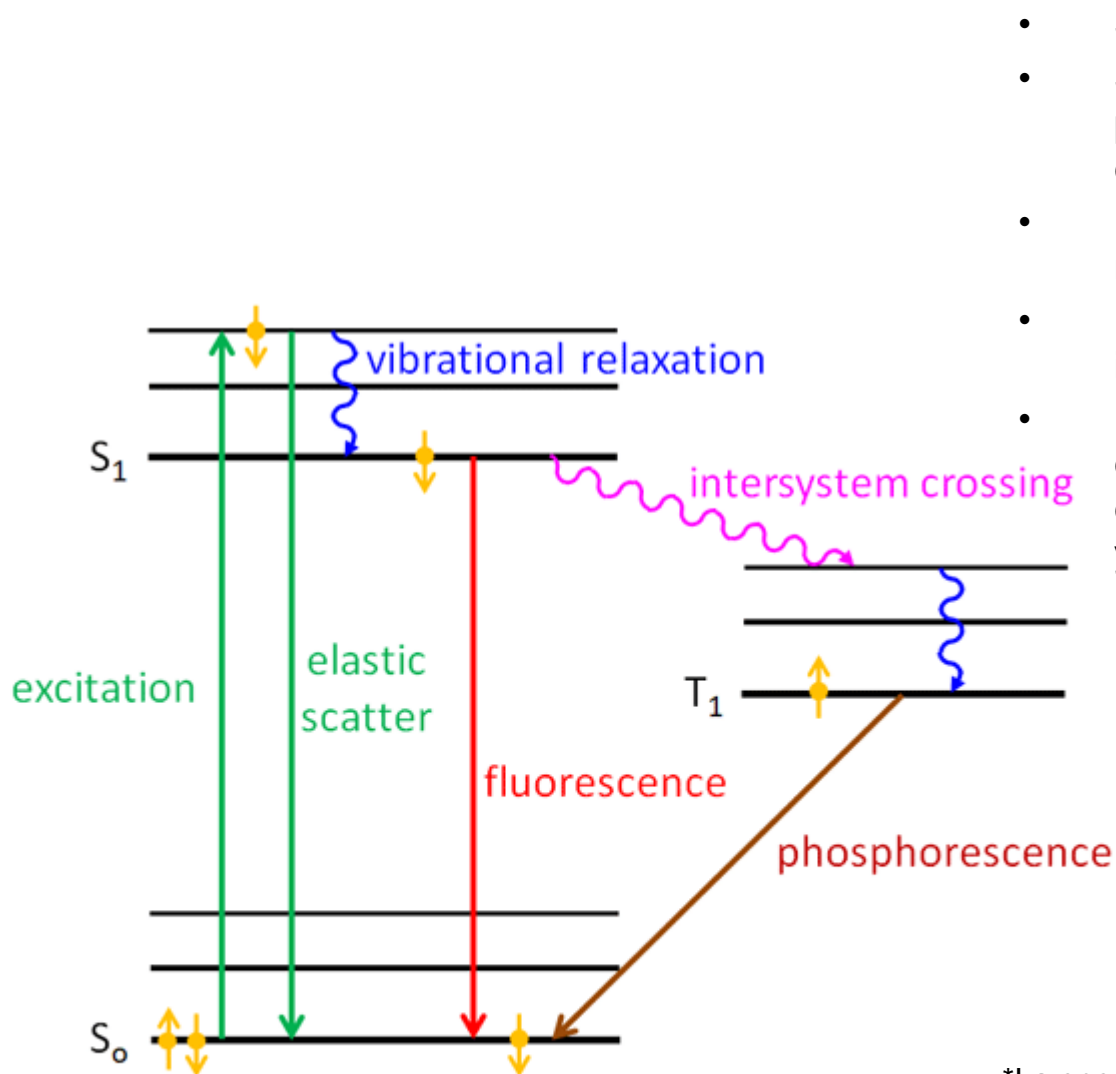
FÍSICA Y MEDICIONES

- Bibliografía:** Mobley, C., Boss, E., & Roesler, C., et al. (2020). Ocean Optics Web Book. Disponible en: <https://www.oceanopticsbook.info/>
- Booth, A., Fleck, J., Pellerin, B.A., Hansen, A., Etheridge, A., Foster, G.M., Graham, J.L., Bergamaschi, B.A., Carpenter, K.D., Downing, B.D., Rounds, S.A., and Saraceno, J. (2023). Field techniques for fluorescence measurements targeting dissolved organic matter, hydrocarbons, and wastewater in environmental waters: Principles and guidelines for instrument selection, operation and maintenance, quality assurance, and data reporting: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 1, chap. D11, 41 p., <https://doi.org/10.3133/tm1D11>.



- S_0 : nivel base de la molécula
- Solo un par de electrones (con spin opuesto) pueden estar en el mismo orbital (nivel de energía)
- La relajación vibracional* es una transición no radiativa (no hay emisión de un fotón).
- La fluorescencia (y fosforescencia) son isotrópicas.
- El tiempo en el que ocurre la dispersión elástica es del orden de 10^{-15} s, mientras que el de la relajación vibracional es 10^{-12} - 10^{-10} s y el de la fluorescencia es 10^{-10} - 10^{-7} s.

*La energía va a modos vibracionales de la molécula (calor)

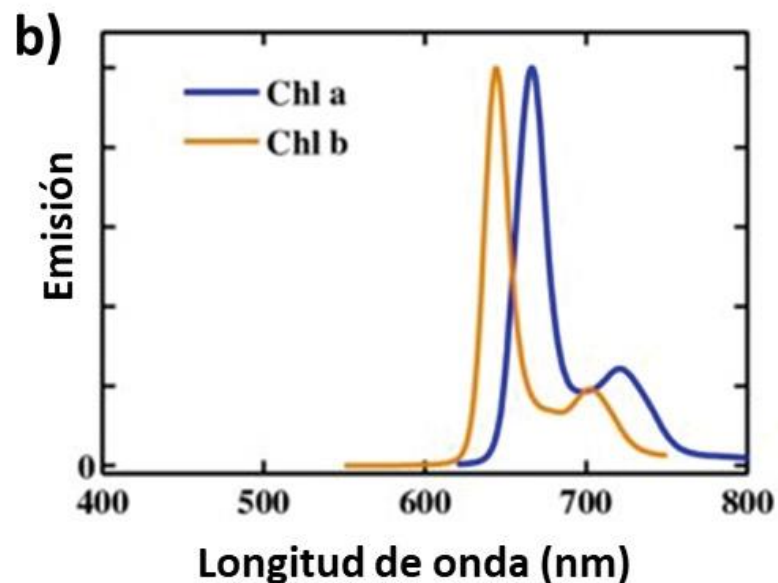
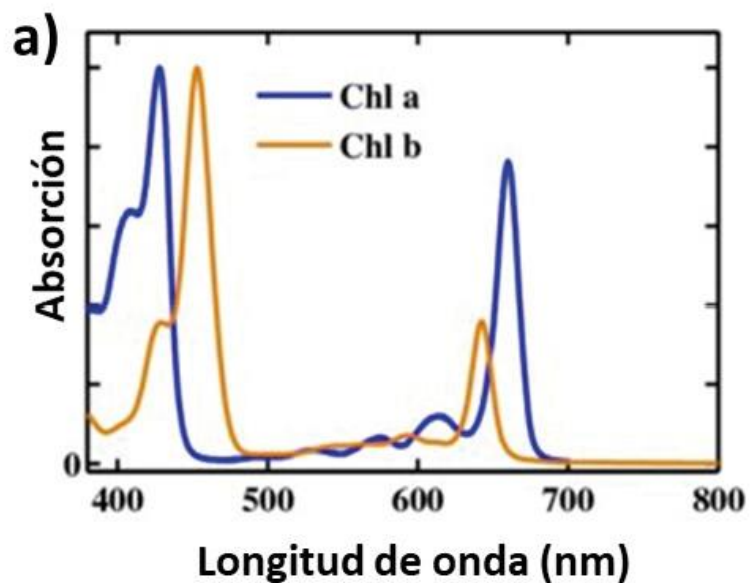


- S_0 : nivel base de la molécula
- Solo un par de electrones (con spin opuesto) pueden estar en el mismo orbital (nivel de energía)
- La relajación vibracional* es una transición no radiativa (no hay emisión de un fotón).
- La fluorescencia (y fosforescencia) son isotrópicas.
- El tiempo en el que ocurre la dispersión elástica es del orden de 10^{-15} s, mientras que el de la relajación vibracional es 10^{-12} - 10^{-10} s y el de la fluorescencia es 10^{-10} - 10^{-7} s.

Aunque pueden ser tratadas formalmente como una dispersión inelástica, la fluorescencia (y fosforescencia) **son absorciones seguidas (“mucho” después) por emisión de un nuevo fotón** que no está correlacionado con el fotón absorbido

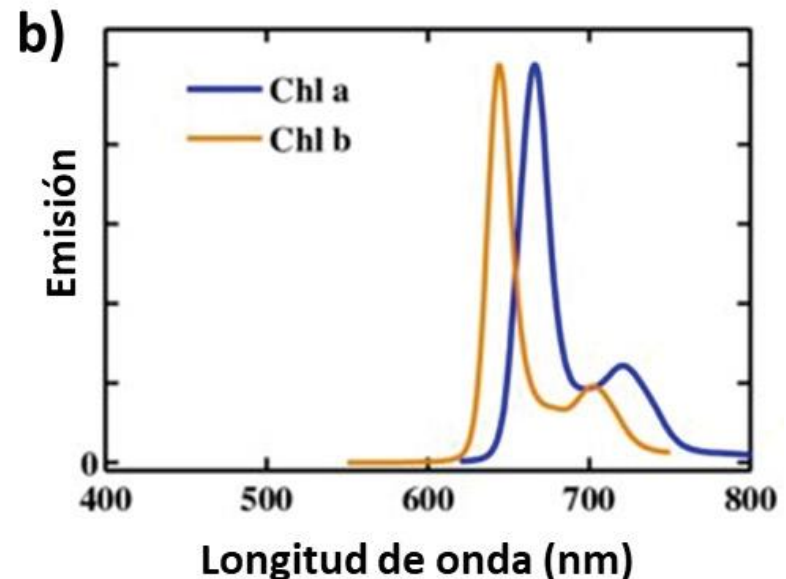
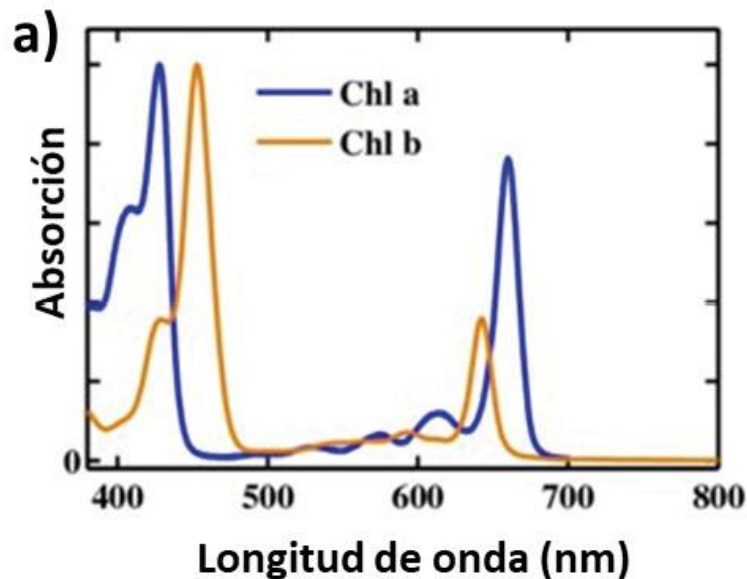
*La energía va a modos vibracionales de la molécula (calor)

- Espectros de absorción y fluorescencia de moléculas de clorofila a y b.

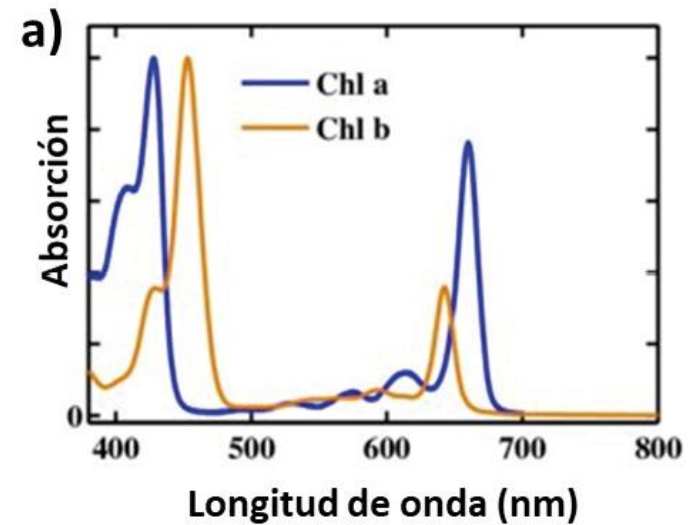
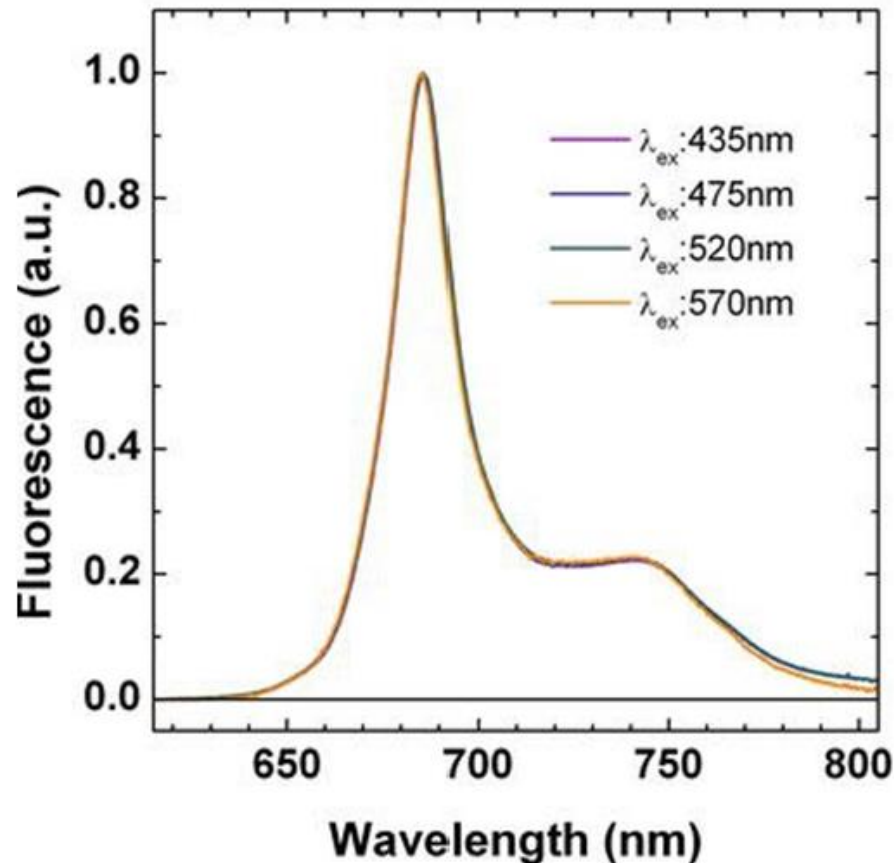


MEDICIONES DE FLUORESCENCIA

- A mayor concentración de clorofila, mayor absorción (Ley de Beer) y por lo tanto mayor fluorescencia.
 - Asumiendo que la concentración de fitoplancton es proporcional a la concentración de clorofila
- si mido fluorescencia de clorofila puedo estimar concentración de fitoplancton.

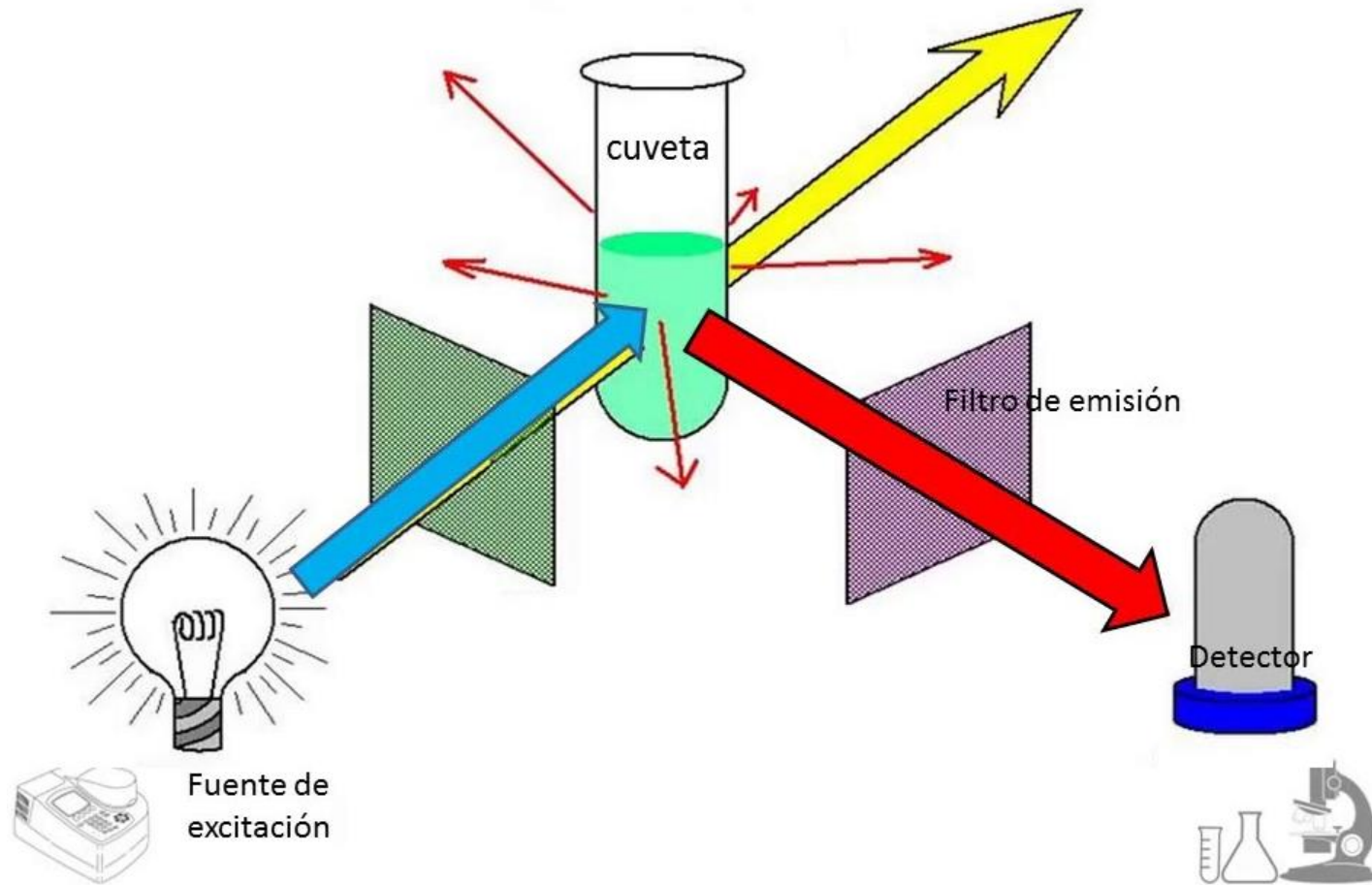


- Espectro de emisión de la clorofila para distintas longitudes de onda de excitación (normalizados). Sin embargo, un fotón de 435 nm es mucho más probable que sea absorbido que uno de 570 nm.



MEDICIONES DE FLUORESCENCIA

Los fluorómetros de clorofila excitan a ~ 450 nm y miden la emisión a ~ 680 nm



- **Fluorescencia del material orgánico disuelto (DOM).** Depende de las moléculas que lo componen → dependen de la composición

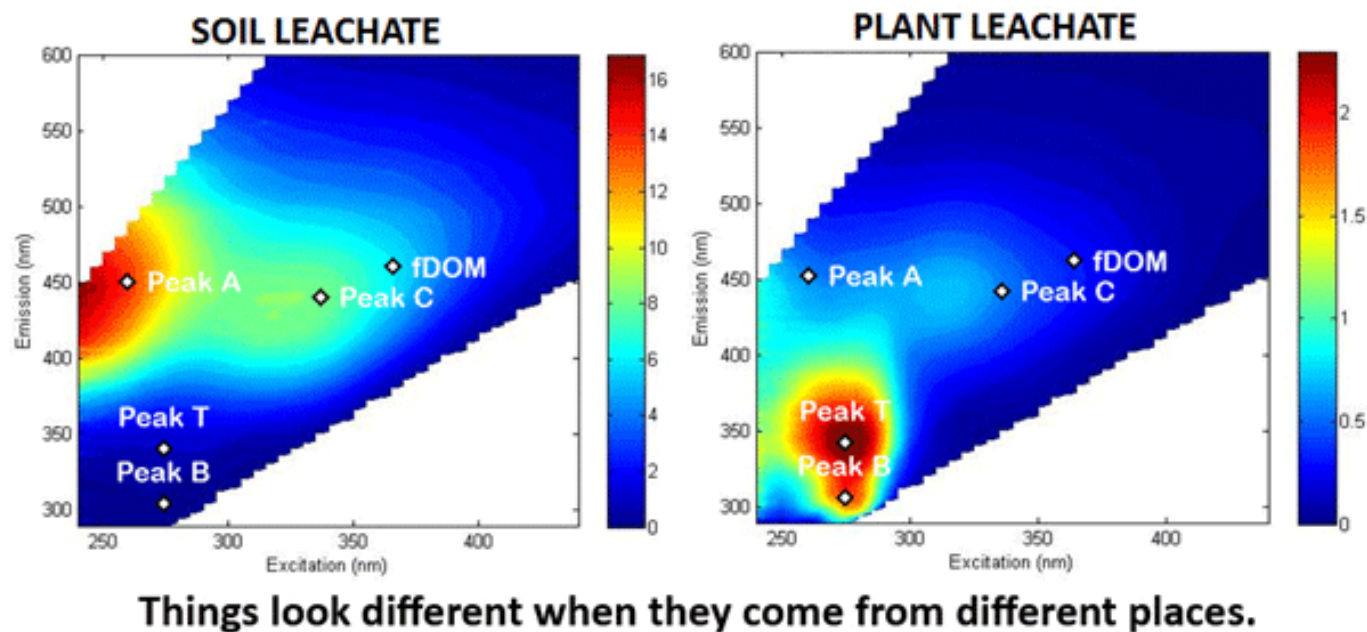
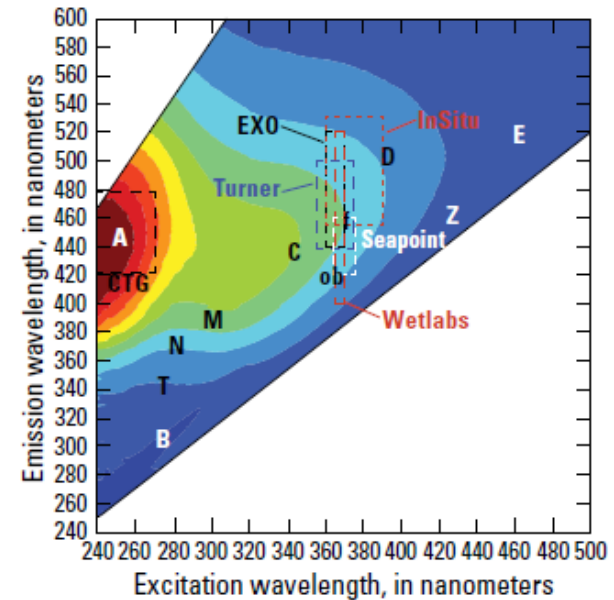


Figure 5: Two fluorescence excitation-emission functions from different source materials. Left, a peat soil leachate. Peaks A and C are the highest intensity, and represent high concentrations of humic acid, a primary organic component of soil. Right, a fresh plant leachate. Peaks T and B are the highest and represent high concentrations of fresh DOM compounds like proteins and lignins that fluoresce in this region (Credit: Angela Hansen, U.S. Geological Survey. Public domain image from USGS.)

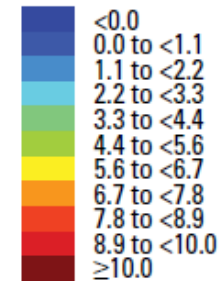
MEDICIONES DE FLUORESCENCIA

- Rango de sensores de distintos fabricantes para medición de fluorescencia del material orgánico disuelto (DOM) e hidrocarburos.



EXPLANATION

Fluorescence intensity, in Raman units



Wetlabs Wavelength array and identifier

ob Peak identifier (descriptions in table 1)

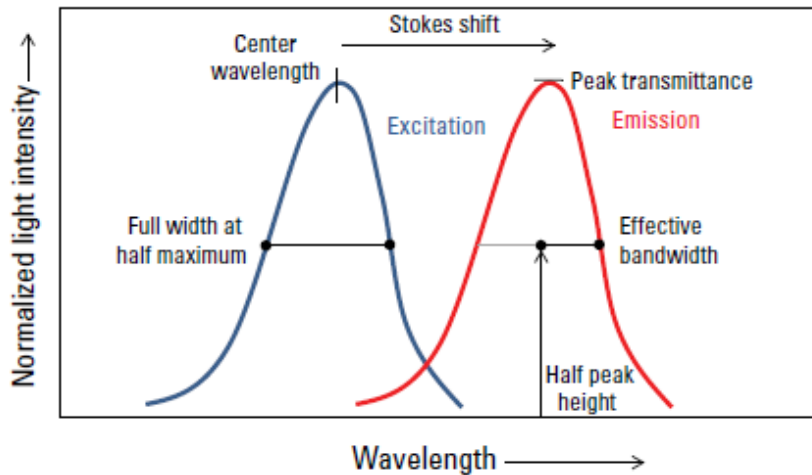


Figure 2. Conceptual graph showing light excitation emission wave properties of a theoretical substance.

MEDICIONES DE FLUORESCENCIA

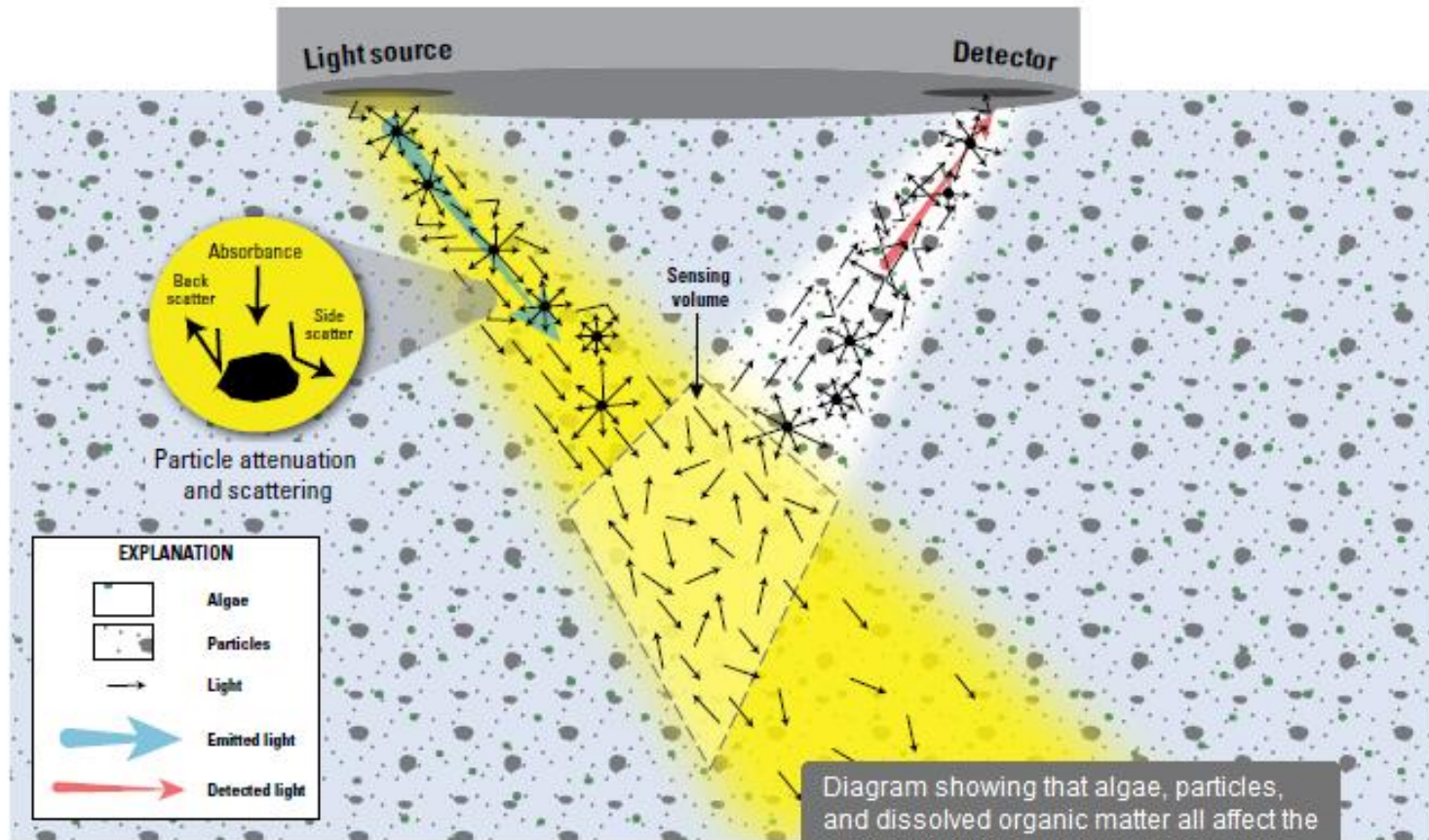


Figure 6. Effects of scattering and absorbance on emitted light in natural waters.

Diagram showing that algae, particles, and dissolved organic matter all affect the emitted light through absorbance, back scattering, and side scattering, ultimately affecting the amount of detected light.

FIN

Gracias!