

Universidad de San Carlos de Guatemala Escuela de Ciencias Físicas y Matemáticas Departamento de Física

SIMULACIÓN DE LA DISPERSIÓN DE ONDAS ELECTROMAGNÉTICAS COMO MÉTODO DE CLASIFICACIÓN DE NANOPLÁSTICOS

José Tecún Cano Caal Asesorado por Dr. Giovanni Ramírez

Guatemala, Noviembre 2023

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



ESCUELA DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

SIMULACIÓN DE LA DISPERSIÓN DE ONDAS ELECTROMAGNÉTICAS COMO MÉTODO DE CLASIFICACIÓN DE NANOPLÁSTICOS

TRABAJO DE GRADUACIÓN PRESENTADO A LA JEFATURA DEL DEPARTAMENTO DE FÍSICA POR

JOSÉ TECÚN CANO CAAL ASESORADO POR DR. GIOVANNI RAMÍREZ

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE LICENCIADO EN FÍSICA APLICADA

GUATEMALA, NOVIEMBRE 2023

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA ESCUELA DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS



CONSEJO DIRECTIVO

DIRECTOR	M.Sc. Jorge Marcelo Ixquiac Cabrera
REPR. DOCENTE	Arqta. Ana Verónica Carrera
REPR. DOCENTE	M.A. Pedro Peláez Reyes
REPR. DE EGRESADOS	Lic. Urías Amiatí Guzmán García
REPR. DE ESTUDIANTES	Elvis Enrique Ramírez Mérida
REPR. DE ESTUDIANTES	Oscar Estuardo García Orantes
SECRETARIO ACADÉMICO	Ing. Édgar Damián Ochoa Hernández

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO

EXAMINADOR	MSc. Freddy Estuardo Rodríguez Quezada
EXAMINADOR	Dr. Enrique Pazos Ávalos
EXAMINADOR	Dr. Ángel Giovanni Ramírez García

AGRADECIMIENTOS

A mi padre, quien me introdujo por primera vez al maravilloso mundo de la ciencia.

A mi madre, por su apoyo, consejos y sabiduría, especialmente a lo largo de estos últimos dos años.

A mi asesor, el Dr. Giovanni Ramírez, por permitirme embarcarme en este proyecto, por ser tan paciente conmigo, y por sus comentarios y consejos. Los cuales permitieron que este trabajo alcanzara tal nivel de calidad y profesionalidad.

A mis compañeros de curso, por su apoyo incondicional a lo largo de toda la carrera. Apoyo sin el cual, estoy seguro de que no habría llegado tan lejos. Estoy en eterna deuda con todos ustedes.

A Alexandra Elbakyan, por su inestimable ayuda en el proceso de documentación para este proyecto.

Si he logrado ver más lejos que otros, ha sido poniéndome sobre los hombros de Gigantes. -Isaac Newton.

DEDICATORIA

Dedicado a mi padre. Adiós, y gracias por el pescado.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS		V
ÍNDICE DE TABLAS	-	VIII
LISTA DE SÍMBOLOS		IX
OBJETIVOS		XI
INTRODUCCIÓN		XIII
1. La Problemática de los Micro y Nano Plásticos		1
1.1. La Contaminación Plástica		1
1.2. Microplásticos y Nanoplásticos		2
1.2.1. Impacto Medioambiental de los Micro y Nano plásticos $\ .\ .$		5
1.3. Estado del Arte de la Detección de Micro y Nano plásticos		7
1.3.1. Retos Actuales y Nuevas Propuestas		10
2. Óptica Matricial		13
2.1. Parámetros de Stokes		14
2.2. Matrices de Mueller		14
3. Método de Aproximación de Dipolos Discretos		19
3.1. Método de resolución		21
3.1.1. Secciones Eficaces \ldots		22
3.1.1.1. Sección Eficaz de Extinción		22
3.1.1.2. Sección Eficaz de Absorción		23
3.1.1.3. Sección Eficaz de Dispersión		23
3.1.2. Elementos en la matriz de Mueller		24
3.2. Criterios de Validez		27
3.2.1. Granularidad		27

3.2.2. Efectos del momento dipolar magnético	29
3.3. Discrete Dipole Scattering	30
4. Análisis Discriminante Lineal	33
4.1. Separación v Clasificación de 2 Poblaciones Multivariables Normales	33
4.1.1. Clasificación de Poblaciones normales con $\hat{\Sigma}_1 = \hat{\Sigma}_2 = \hat{\Sigma}_1$	34
4.2. El Método de Fisher	36
4.2.1. El Método de Fisher para Múltiples Clases	37
4.2.2. Clasificación de Fisher a partir de los Discriminantes obtenidos .	39
5 Motodología	11
5.1 Estimación de Parámetros a Utilizar	41
5.2. Crossión de la Distribución de Coordonadas	41
5.2.1 Conjunto do N Esforas	42
5.2.2. Conjunto de N Esteras $\dots \dots \dots$	42
5.2. Simulationes on DDSCAT	42
5.4 Apólicia Estadística de los Datos Obtopidos	44
J.4. Analisis Estadístico de los Datos Obtenidos	40
6. Resultados	49
6.1. Estados de Polarización	49
$6.1.1. Esferas \ldots \ldots$	49
$6.1.2. Cubos \ldots \ldots$	52
6.1.3. Varianza de los Datos Obtenidos	54
6.2. Análisis Estadístico	54
6.2.1. Diferenciación por Tipo de Polímero	57
$6.2.1.1. \text{Esferas} \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots $	57
$6.2.1.2. Cubos \ldots \ldots$	57
6.2.2. Diferenciación por Tamaños	57
6.2.2.1. Esferas	57
6.2.2.2. Cubos	58
6.2.3. Diferenciación por Morfología: Cubos y Esferas	58
6.3. Complejidad Algorítmica	58
CONCLUSIONES	65
RECOMENDACIONES	67
BIBLIOGRAFÍA	69

A. Discriminantes por Tipo de Polímero	81
A.1. Esferas	81
A.2. Cubos	82
B. Discriminantes por Tamaño de Partícula	85
B.1. Esferas	85
B.2. Cubos	86
C. Discriminantes por Morfología	89
D. Vectores de Media	91
D.1. Esferas \ldots	91
D.2. Cubos	92

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1.	Polarización de un haz de luz incidente	15
3.1.	Criterio de aplicabilidad de DDSCAT	29
5.1.	Representación gráfica de los resultados de una simulación de prueba	47
6.1.	Esferas de radios iguales y composiciones distintas	50
6.2.	Esferas de polímeros iguales y tamaños distintos	51
6.3.	Cubos de 100 nm y 200 nm con distintas composiciones $\ . \ . \ . \ .$	53
6.4.	Cubos de 500 nm y 700 nm con distintas composiciones $\ . \ . \ . \ .$	53
6.5.	Cubos de PET y PS de distintos tamaños	54
6.6.	Cubos de PMMA y PVC de distintos tamaños	55
6.7.	Varianzas de las simulaciones en esferas	55
6.8.	Varianzas de las simulaciones en cubos	56
6.9.	Cubos y esferas de PET de distintos tamaños	59
6.10.	Cubos y esferas de PS de distintos tamaños	60
6.11.	Cubos y esferas de PMMA de distintos tamaños	61
6.12.	Cubos y esferas de PVC de distintos tamaños	62
6.13.	Complejidad algorítmica de las simulaciones	63

ÍNDICE DE TABLAS

5.1.	Micro y nano plásticos medidos experimentalmente	41
5.2.	Categorías especificadas para las simulaciones en DDSCAT $\ .\ .\ .$.	44
A.1.	Discriminantes para esferas de 100 nm y polímero variable	81
A.2.	Discriminantes para esferas de 200 nm y polímero variable	81
A.3.	Discriminantes para esferas de 500 nm y polímero variable	82
A.4.	Discriminantes para esferas de 700 nm y polímero variable	82
A.5.	Discriminantes para cubos de 100 nm y polímero variable $\ .$	82
A.6.	Discriminantes para cubos de 200 nm y polímero variable $\ .$	83
A.7.	Discriminantes para cubos de 500 nm y polímero variable $\ .$	83
A.8.	Discriminantes para cubos de 700 nm y polímero variable $\ . \ . \ .$	83
B.1.	Discriminantes para esferas de PET y radio variable	85
B.2.	Discriminantes para esferas de PS y radio variable	85
B.3.	Discriminantes para esferas de PMMA y radio variable	86
B.4.	Discriminantes para esferas de PVC y radio variable	86
B.5.	Discriminantes para cubos de PET y radio variable	86
B.6.	Discriminantes para cubos de PS y radio variable	87
B.7.	Discriminantes para cubos de PMMA y radio variable	87
B.8.	Discriminantes para cubos de PVC y radio variable	87
C.1.	Discriminantes para el caso de cubos y esferas	90
D.1.	Vectores de Media correspondientes a la población de esferas de PET	91
D.2.	Vectores de Media correspondientes a la población de esferas de PS $$.	91
D.3.	Vectores de Media correspondientes a la población de esferas de PMMA	92
D.4.	Vectores de Media correspondientes a la población de esferas de PVC	92
D.5.	Vectores de Media correspondientes a la población de Cubos de PET	92
D.6.	Vectores de Media correspondientes a la población de Cubos de PS $$.	93
D.7	Vectores de Media correspondientes a la población de Cubos de PMMA	93

D.8. Vectores de Media correspondientes a la población de Cubos de PVC -93

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado
Â	Representa una matriz
\vec{x}	Representa un vector columna
x^T	Representa un vector o matriz transpuesta
\bar{x}	Representa un vector de media
Η	Representa la amplitud máxima del campo eléctrico en x
K	Representa la amplitud máxima del campo eléctrico en y
Δ	Representa la diferencia entre las fases del campo eléctrico
Ι	Representa la intensidad del vector de Stokes
Q	Representa la polarización lineal cartesiana del vector de Stokes
U	Representa la polarización lineal a 45° del vector de Stokes
V	Representa la polarización circular del vector de Stokes
$lpha_j$	Representa un tensor de polarizabilidad
ϵ	Representa un tensor dieléctrico
\exp	Representa una función exponencial
•	Representa un producto escalar
×	Representa un producto vectorial
\tilde{P}	Representa una matriz $3\times N$ de momento dipolar eléctrico
\tilde{E}	Representa una matriz $3\times N$ de campo eléctrico
Ã	Representa una matriz $3N \times 3N$
\vec{x}^*	Representa un vector conjugado
\Re	Representa la parte real de un vector complejo
\Im	Representa la parte imaginaria de un vector complejo
ω	Representa la frecuenca angular de la luz
С	Representa la velocidad de la luz
≡	Representa una equivalencia
$\hat{ heta}_s$	Representa el vector unitario de coordenada polar

Símbolo	Significado
$\hat{\phi}_s$	Representa el vector unitario de coordenada azimutal
\hat{e}_i	Representa un vector unitario
\sim	Representa aproximadamente igual a
\approx	Representa casi igual a
\gtrsim	Representa mayor o aproximadamente igual a
$\stackrel{<}{\sim}$	Representa menor o aproximadamente igual a

OBJETIVOS

General

Identificar y clasificar la presencia de nanoplásticos suspendidos en una muestra de agua, a partir de la simulación de la dispersión de un haz de luz visible en dicha muestra.

Específicos

- 1. Inferir las propiedades de un haz de luz al ser dispersado por una serie de nanopartículas suspendidas en un medio líquido.
- 2. Caracterizar las nanopartículas como un conjunto de esferas y cubos de diferentes tamaños y composiciones, suspendidos en una solución.
- 3. Efectuar las simulaciones de dispersión de ondas electromagnéticas en los conjuntos de esferas y cubos, a través del código DDSCAT.
- Utilizar el análisis discriminante lineal para encontrar una combinación lineal de los estados de polarización normalizados, obtenidos del haz dispersado en un ángulo de 120°.

INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas, la creciente manufactura de productos hechos a base de plástico ha creado un problema de contaminación en los distintos ecosistemas a nivel mundial[33]. Gracias a su gran versatilidad, durabilidad, y largos tiempos de degradación, los desechos plásticos se han convertido en una amenaza para la biodiversidad[37][32].

La interacción de estos desechos plásticos con la intemperie muchas veces provoca que estos se degraden en fragmentos cada vez más pequeños. Estos fragmentos pueden clasificarse como microplásticos (partículas sintéticas de tamaño menor a 5 mm[33]) o como nanoplásticos (partículas sintéticas de tamaño menor a 1 μ m[49]).

Desde que se encontraron por primera vez a comienzos de la década de 1960[32], los micro y nano plásticos se han vuelto motivo de creciente preocupación en la comunidad científica en el área de la salud ambiental[49]. La acumulación de partículas sintéticas de tamaños menores a un micrómetro es especialmente preocupante ya que, según Gigault et al.[49], la manera en que las nanopartículas son transportadas, así como sus interacciones con el medio y otro tipo de materiales, tienen impactos considerables en su manera de comportarse. Afectando en consecuencia sus impactos en el medio ambiente, y en la salud de diferentes organismos.

En la actualidad, existen distintos métodos para detectar y cuantificar la presencia de micro y nano plásticos en una variedad de medios[34]. No obstante, la principal desventaja de estos métodos recae en los largos tiempos transcurridos entre la toma de muestras y la publicación de resultados[32]. Cada vez se hace más necesario contar con métodos de detección rápida y que puedan realizarse con pocos recursos[32].

Uno de estos nuevos métodos fue propuesto por Wang et al. en 2018[46], y posteriormente replicado por Liu et al. en 2021 [47]. Esta técnica se basa el análisis de un haz de luz polarizado que que ha sido dispersado ángulo de 120°, luego de interactuar con una muestra de micropartículas suspendidas en un medio líquido[46]. Posteriormente, Liu et al.[47], utilizando este mismo método, fueron capaces de detectar la presencia de microalgas, y microesferas de poliestireno en distintas concentraciones.

En este proyecto se buscó extender los hallazgos encontrados por Wang et al.[46] y Liu et al.[47], al simular computacionalmente la dispersión de ondas electromagnéticas en diferentes suspensiones de nanoplásticos inmersos en muestras de agua.

No obstante, para poder calcular la dispersión de una onda electromagnética al irradiar un objeto, primero es necesario encontrar una solución exacta para las ecuaciones de Maxwell que describen el sistema. Esta tarea es sencilla cuando el objeto en cuestión posee una geometría sencilla o con varias simetrías. Un ejemplo de esto es la dispersión de Mie, la cual provee una solución analítica a las ecuaciones de Maxwell para el caso de un objeto con simetría esférica [17].

Sin embargo, esta tarea se vuelve progresivamente más compleja cuando se intenta encontrar la dispersión de la luz en objetos (o colecciones de objetos) con una geometría y morfología arbitraria. Como es el caso de un conjunto de micro y nano plásticos suspendidos aleatoriamente en una muestra. Pues se ha visto que estas partículas presentan una variedad de formas y tamaños.

Existen diferentes métodos de aproximación numérica que pueden ser aplicados para solventar este problema. Uno de los más utilizados es el *Método de Aproximación de Dipolos Discretos*, o método de *DDA*, por sus siglas en inglés. Desarrollado por Bruce T. Draine y Piotr Flatau, este método cuenta con una implementación en el lenguaje FORTRAN-90, denominada *DDSCAT*. Esta implementación ya ha sido probada en una variedad de escenarios y ha demostrado alto grado de fiabilidad[1][2][7].

En este proyecto se utilizó el método de DDA para simular la dispersión de ondas electromagnéticas monocromáticas al irradiar diferentes muestras de nanoplásticos. Dichas simulaciones se llevaron a cabo variando parámetros como el tipo de polímero, el tamaño de las partículas, y su morfología. Haciendo posible que se encontrasen los estados de polarización de la luz que ha sido dispersada en un ángulo de 120°.

Estos estados de polarización permitieron llevar a cabo un análisis estadístico, conocido como *análisis discriminante lineal*, en los datos obtenidos. Por medio del cual se buscó separar los resultados en diferentes clases o grupos.

Cada grupo correspondió a una muestra de nanopartículas de un tamaño, morfología, y polímero determinado. Este proceso de clasificación se logró al encontrar una combinación lineal de los estados de polarización para cada clase. De manera que se buscó crear una serie de reglas que permitirán ubicar nuevas mediciones a una población previamente separada. Efectivamente creando un método sencillo para aplicar la técnica de Wang et al.[46].

1. La Problemática de los Micro y Nano Plásticos

1.1. La Contaminación Plástica

Según Bibi et al. [32], a partir de la segunda mitad del siglo XX, se ha visto un crecimiento exponencial en la manufactura de productos hechos a base de plásticos. Con 367 millones de toneladas de plástico siendo producidas a lo largo del año 2020. Gracias a sus excelentes propiedades térmicas, mecánicas, químicas y eléctricas, su bajo costo y múltiples aplicaciones (principalmente para fines de embalaje) el plástico se ha convertido en uno de los materiales más usados por el ser humano[32].

No obstante, la mayoría del plástico producido en masa inevitablemente termina como desechos sólidos que muchas veces son manejados de manera incorrecta. Bibi et al.[32] argumentan que en el embalaje, por ejemplo, solo el 14 % de todo el plástico desechado es recolectado para su reciclaje, mientras que el 40 % es enviado a vertederos o rellenos sanitarios. El otro 14 % es incinerado y el 32 % restante es dejado sin control en la naturaleza. Esto ha llevado a una abundancia de desechos plásticos en el medio ambiente, que se hace mayor día tras día; exacerbada por el constante aumento en la producción de plásticos.

En 2019, Akdogan y Guven [33] comentaron que, a lo largo de las últimas décadas ha existido un aumento drástico en la cantidad de basura de origen antropogénico encontrada en ecosistemas terrestres y marinos. De los cuales, se calcula que entre un 60 % y un 80 % están compuestos por plásticos. Se estima que, cada año, entre 4.8 y 12.7 millones de toneladas de plástico ingresan a los océanos de todo el mundo a través de los ríos y las costas.

Debido a su alta durabilidad y suma resiliencia, el tiempo de degradación de los polímeros sintéticos es, por lo general, muy largo. En 2020, Chamas et al. encontraron que la semi-vida del Polietileno de Alta Densidad (HDPE) en los ambientes marinos varía entre 58 a 1,200 años[37].

La mayoría de polímeros sintéticos que son utilizados en la manufactura de productos comerciales, según Bibi et al. [32], son modificados con diferentes compuestos químicos, llamados *aditivos*. Esto se hace para mejorar ciertas características físicas, químicas, térmicas y eléctricas del plástico virgen, según lo desee el proveedor[32]. En general, los aditivos pueden ser clasificados en cuatro categorías:

- Aditivos funcionales: plasticificantes y lubricantes.
- Colorantes: pigmentos de origen natural y artificial.
- Rellenos: caolinita, carbonato de calcio, entre otros.
- Refuerzos químicos.

Algunos de estos aditivos químicos incluyen sustancias como el bisfenol A (en ocasiones usado para volver ciertos plásticos transparentes), los ftalatos (que dotan al plástico de flexibilidad), nonilfenoles (utilizados para dar estabilidad a ciertos polímeros) o retardantes de llamas[49].

Por lo tanto, de acuerdo con Bibi et al.[32], cuando los plásticos en el medio ambiente comienzan a degradarse, sus aditivos tienen la capacidad de interactuar con otros compuestos químicos, y transportar contaminantes en su superficie. Según Bibi et al. [32], desde los inicios de la producción en masa de plásticos, estos materiales se han utilizado en múltiples sectores de la industria global. Como embalajes, construcción, textiles, cosméticos, entre otros. No obstante, su pobre manejo ha llevado a un aumento dramático en la cantidad de desechos plásticos en el medio ambiente, conocido también como contaminación plástica.

1.2. Microplásticos y Nanoplásticos

A partir de la década de 1960 fue observada la aparición de objetos plásticos de pequeño tamaño en medios acuáticos por primera vez[32]. En 1972, Carpenter y Smith reportaron la presencia de fragmentos plásticos originados en el Océano Atlántico Septentrional[39]. Dos años después, se reportó la presencia de fragmentos en la región nor-occidental del Océano Atlántico[40], y ocho años después, en el Océano Atlántico Sur[41].

Según Peng et al.[34], el consumo y manufactura excesiva de productos plásticos se ha convertido en un problema ambiental. Debido a su alta durabilidad, es motivo de preocupación que los productos plásticos, al ingresar en los ecosistemas, puedan persistir por largos períodos de tiempo. Al exponerse a la intemperie, distintos procesos biológicos y químicos pueden desintegrar estos productos en fragmentos cada vez más pequeños. El término microplástico fue utilizado por primera vez por Thompson et al. en 2004, para referirse a cualquier fragmento de plástico (granular o fibroso) de tamaño $\sim 20 \ \mu m[42]$. Actualmente, el Grupo Mixto de Expertos sobre los Aspectos Científicos de la Protección del Medio Marino (GESAMP por sus siglas en inglés) define los microplásticos como partículas plásticas de < 5 mm de diámetro, incluyendo partículas en el rango nanométrico (1 nm)[32].

Según con Akdogan y Guven, los microplásticos pueden generarse a través de dos vías principales:

- Los microplásticos de origen primario son aquellos que han sido generados de manera premeditada por el ser humano para su utilización en productos cosméticos, medicinales, o textiles[33][32]. Tal es el caso de ciertas micro-partículas plásticas que son utilizadas en productos de cuidado personal, como exfoliantes. Estos productos son liberados al medio ambiente a través de las aguas negras luego de su utilización. Donde, entre un 95 % a un 99 % de ellos terminan como desechos en los ecosistemas[32].
- 2. Por su parte, los *microplásticos de origen secundario* engloban todas las micropartículas que se generan de manera no-intencional.

Los *microplásticos de origen secundario* son de especial interés, puesto que engloban todas las micropartículas generadas gracias de la degradación de plásticos de tamaño macroscópico[32].

A través de procesos físicos, químicos, y biológicos, estos desechos plásticos de tamaño macroscópico se degradan en fragmentos cada vez más pequeños[33]. Esto ocurre gracias a una combinación de la exposición constante a radiación UV, los fenómenos de hidrólisis, o degradación mecánica causada por vientos, las olas del océano, o degradación biológica[32].

Según Bibi et al.[32], la fotooxidación causada por la exposición a radiación UV, vuelve al plástico débil y quebradizo. Mientras que el contacto con agua o medios acuosos puede provocar que los enlaces químicos se rompan gracias a los efectos de la hidrólisis. Por otro lado, ciertos factores mecánicos como los cambios de temperatura, las olas del mar, el viento, o la fricción y agitación tienen la capacidad de cambiar la estructura física de los plásticos. Todos estos factores combinados provocan que el plástico se fragmente y degrade en micro y nano plásticos[32].

Los *nanoplásticos*, en contraposición, se definieron inicialmente como partículas plásticas producidas de manera no-intencional, y cuyas dimensiones se encuentran en

el rango de 100 a 1000 nm según Bermúdez y Swarzenski[50], o en el rango de 1 a 1000 nm, y que además muestran un comportamiento coloidal según Gigault et al.[49]. Peng et al., por su parte, prefieren restringir la cota máxima de los nanoplásticos a no más de 100 nm[34].

El término *nano* en los nanoplásticos tiende a ser motivo de debate entre muchos investigadores. Esto es debido a que se suele seguir una convención para las nanopartículas, restringiendo su definición al partículas cuyo tamaño en las 3 dimensiones oscila entre 1 y 100 nm[32]. Aunque en años recientes, se han propuesto distintos esquemas de clasificación con la intención de delimitar mejor estas categorías[50], lo cierto es que todavía no existe un consenso para una definición estándar de estas partículas[32]. Tomando esto en cuenta, este trabajo utilizará el esquema usual de 100 a 1000 nm.

Encontrar un esquema de clasificación eficiente para estas partículas es de vital importancia, pues las diferencias entre el tamaño de los nanoplásticos y los microplásticos influye fuertemente en cómo estas partículas se comportan en un medio, cómo se transportan, y cómo interactúan con otras partículas[32]. Los nanoplásticos ponen sobre la mesa nuevos retos y problemas al momento de detectarlos, caracterizarlos, y estudiar sus efectos en los ecosistemas y la salud humana[49].

Por ejemplo, Bibi et al. reportan que, conforme el tamaño del plástico disminuye, el la razón entre su área superficial y su volumen aumenta. Esto, acompañado con la naturaleza hidrofóbica de algunos de estos polímeros, hace que los nanoplásticos se expongan más a factores ambientales y puedan adherirse a partículas contaminantes, o microorganismos[32].

Según Gigault et al.[49], debido a su tamaño, los nanoplásticos pueden ser capaces de interactuar con las paredes celulares de muchos microorganismos y causar daños en su interior. Si bien se ha visto que estas partículas no son reactivas en sí mismas, lo cierto es que su sola presencia puede causar problemas e interferir con diferentes procesos celulares[49], así como facilitar el transporte de otras sustancias que sí son dañinas. Una propiedad conocida como *Caballo de Troya*.[48][32].

Adicionalmente, gracias a que muchos de los aditivos en los productos plásticos tienden a estar débilmente ligados a la matriz de polímeros, estos pueden separarse del plástico con suma facilidad. Se ha estimado que la tasa de separación de estos aditivos es muchas órdenes de magnitud mayor para los nanoplásticos, que para los microplásticos[49].

Por otro lado, Gigault et al. [49] argumentan que las dimensiones de estas partículas hacen que el movimiento browniano se vuelva su principal método de desplazamiento. En contraste con los microplásticos, en los cuales procesos como la sedimentación o la flotación son relevantes, en los nanoplásticos se ha visto que el transporte vertical es relativamente bajo. Por tanto, los nanoplásticos son más propensos a permanecer suspendidos homogéneamente en medios acuosos y en la atmósfera.

En 2022, Reynaud et al. resaltaron la necesidad de tomar en consideración el comportamiento coloidal de los nanoplásticos como base para definir un nuevo esquema de clasificación[43].

1.2.1. Impacto Medioambiental de los Micro y Nano plásticos

Los micro y nanoplásticos pueden entrar en los ríos, océanos, o el suelo gracias a su transporte desde vertederos, a través de productos utilizados en la industria agrícola, o por medio de filtración de aguas negras proveniente de plantas de tratamiento[32].

Luego de ingresar a un medio, los plásticos sufren transformaciones debido a factores naturales y de origen humano. Pueden aglomerarse en conjuntos de partículas, interactuar con microorganismos y moléculas, o biodegradarse.

Bibi et al. argumentan que la contaminación por micro y nanoplásticos representa un riesgo para los ecosistemas, debido a que pueden afectar negativamente la estructura química y biofísica del ambiente terrestre. Un estudio reciente realizado por Brown et al. en 2023 sugiere que la adición de bioplástico en el suelo cambió la estructura de las comunidades microbiales y afectó negativamente el funcionamiento metabólico de una plantación de maíz[51]. Este mismo estudio encontró que el plástico provocó una disminución en la capacidad de la planta de conseguir amoníaco y nitratos.

Los micro y nano plásticos pueden llegar a la cadena trófica a través de su ingesta por organismos marinos, y su acumulación en el tracto intestinal de los mismos. Asimismo, estas partículas pueden acabar siendo transportadas hacia otros tejidos o sistemas de dichos organismos gracias a diversos procesos biológicos[32].

La exposición humana a micro y nano plásticos puede darse por medios indirectos a través de carnes o productos alimenticios expuestos a partículas plásticas, o de manera directa a través de la liberación de micro y nano plásticos en contenedores y embalajes plásticos. También puede darse a través del agua potable, la utilización productos de cuidado personal con microplásticos, o por la inhalación de micro y nano plásticos suspendidos en el aire[32]. Bibi et al. reportan que la mayoría de estudios enfocados en la toxicidad de los micro y nano plásticos se han realizado con partículas de poliestireno (PS), aunque existen otros polímeros sintéticos que son casi tan comunes, o incluso más comunes en el medio ambiente y en los organismos, como el polietileno (PE) y el polipropileno (PP)[32].

Según Bibi et al.[32], la exposición humana a los micro y nanoplásticos pueden resultar en una disminución de la viabilidad de las células, neurotoxicidad, genotoxicidad, inflamación, interrupción endocrina, y una disminución en la reproductividad. Estas toxicidades pueden verse afectadas por las muchas formas en las que los microplásticos pueden interactuar con las células y los tejidos, así como sus tamaños. Se ha visto que los nanoplásticos pueden tener mayor toxicidad que los microplásticos.

Bibi et al. también hacen mención a los riesgos que ciertos aditivos pueden tener en la salud humana[32]. Por ejemplo, el bisfenol A ha sido relacionado con el cáncer de mama, la infertilidad, y enfermedades cardiovasculares en múltiples estudios[52].

Mehmood y Peng[53] han propuesto que la persistencia, transporte, y riesgos a la salud que presentan los micro y nano plásticos pueden estar relacionados directamente con el tipo, tamaño y morfología de dichas partículas. Law et al. [54] demostraron que, después de depositar fibras de polipropileno y polietileno en fluido pulmonar sintético, y dejarlas sin alterar durante 180 días, dichas fibras no mostraron signos de desintegración o alteración, apuntando a un alto potencial de que los microplásticos persistan en el sistema respiratorio humano. Incluso se ha visto que algunas partículas de escala nanométrica son capaces de atravesar barreras celulares, de tejidos como la sangre, el cerebro, y la placenta[56][55].

Según Peng et al.[34], los efectos nocivos de ciertos tipos de polímeros ya se han observado en una variedad de organismos vivos. Sin embargo, dichos efectos no pueden ser extrapolados directamente al ser humano[34]. von Moos et al. [57] observaron que la ingesta de microplásticos estaba relacionada con inflamación del sistema digestivo del molusco mytilus. Greven et al. mostraron que los sistemas imunológicos de ciertos peces son vulnerables a la presencia de micro y nano plásticos[58]. Jones et al. demostraron que, al administrar microesferas de poliestireno de manera intramuscular a ratas de laboratorio, estas desarrollaron hipertensión pulmonar, inflamación y actividad quemotáctica[59]. Mientras que Wang et al. reportaron que la deposición de partículas de microplásticos en plantas, ya sea por medios acuosos o secos, puede interferir con la fotosíntesis, y hacer que los polímeros sean capaces de transportarse a través de la cadena alimenticia[60]. De acuerdo con Peng et al.[34], cuando los micro y nano plásticos interactúan con ciertos tipos de contaminantes, como microbios, metales, materia orgánica, o químicos nocivos; los polímeros pueden absorber dichos contaminantes, para luego liberarlos al ingresar en el tejido humano, causando intoxicaciones o infecciones.

En la actualidad, ya se han observado enfermedades relacionadas a la inhalación de micro y nanoplásticos. Pauly et al.[61] reportaron que un grupo de trabajadores, quienes fueron expuestos a partículas de polipropileno, mostraron síntomas de problemas respiratorios que fueron hasta 3.6 veces más severos que en aquellos trabajadores que no fueron expuestos. Prata[63] demostró que la constante exposición a polipropileno y otros polímeros sintéticos en un lapso de 10 a 20 años ha aumentado el número de casos de cáncer en trabajadores de algunas industrias textiles. Obreros que trabajaban manipulando policloruro de vinilo (PVC) tuvieron un mayor riesgo de padecer cáncer de pulmón conforme vivían más años, trabajaban más, y pasaban más tiempo en las fábricas[63].

Peng et al.[34] resaltaron la necesidad realizar más investigaciones para estimar las concentraciones de microplásticos en la atmósfera y en los tejidos humanos para entender mejor su toxicidad. Asimismo, es necesario hacer estudios sobre la toxicidad de los microplásticos basados en diferentes grupos de edad y género. Algunos estudios sugieren que los niños pueden ser más susceptibles a la exposición por micro y nano plásticos que los adultos[53], y que los microplásticos pueden representar un riesgo para el desarrollo del feto dentro del vientre materno[82].

1.3. Estado del Arte de la Detección de Micro y Nano plásticos

Peng et al. [34] listaron las principales técnicas de análisis de micro y nano plásticos según el medio (a veces también llamado *matriz*) que se esté estudiando. El artículo menciona cuatro matrices principales: agua de mar, suelos y sedimentos (lodo), organismos, y aire. Además, hace una breve mención de otro conjunto de matrices no tan estudiadas pero de igual importancia: agua potable, aguas negras, y agua del grifo[34].

La metodología a seguir para detectar y/o cuantificar la presencia de micro y nano plásticos en un medio consiste en la siguiente serie de pasos[34]:

• Muestreo: en ambientes acuosos, se utilizan redes ultra finas para capturar muestras de microplásticos. Por otro lado, en suelos y sedimentos se suelen usar palas o cucharas de acero inoxidable. En la matriz aérea se opta por utilizar aparatos que permitan la deposición de partículas a través del bombeo atmosférico. Mientras que el muestreo de micropartículas en organismos requiere la utilización de redes de plancton, necesarias para capturar a los organismos.

- Preservación: En ciertos medios acuosos, o en organismos biológicos, es importante preservar el material de las muestras para evitar que se degraden. Esto se hace refrigerándolas, o añadiendo soluciones como etanol o formaldehído[34].
- Digestión: cuando se trabaja en matrices más complejas, como agua de mar, lodo u organismos; ciertas partículas orgánicas, sedimentos, o impurezas de tamaño o densidades similares a las de los polímeros sintéticos pueden interferir con las técnicas de análisis de las muestras. El proceso de digestión es esencial para garantizar la remoción de estas impurezas. Permitiendo segregar los microplásticos para su posterior filtrado. Esto se logra a través de la aplicación de soluciones químicas o enzimáticas que permiten la degradación de materiales orgánicos. Cada solución presenta sus ventajas y desventajas. Algunas dejan los polímeros sintéticos intactos, pero no son capaces de remover todos los materiales orgánicos. Mientras que otros eliminan cada una de las partículas orgánicas, pero a costa de un largo tiempo de digestión, o con el riesgo de que se degraden los mismos polímeros que se busca detectar. Este paso puede omitirse en matrices más limpias como el agua potable o el agua de mar[35].
- Filtrado: después de haber sido capturadas, se debe filtrar las partículas de plástico del resto de la muestra. Para ello se aplican químicos como cloruro de sodio o yoduro de sodio. Los cuales fomentan la flotación de polímeros de baja y alta densidad, respectivamente[34]. A continuación, la muestra se filtra. Según Cai et al.[35], los filtros compuestos por membranas con capaces de segregar y excluir macro y micro plásticos. En ocasiones, la filtración a través de múltiples pasos es necesaria para reducir la cantidad de partículas no deseadas. Se ha llegado a implementar un proceso de filtración de cinco pasos, utilizando filtros con tamaños de 20-25 μm, 2.5-0.45 μm, y 2 veces filtros de 0.1 μm[35].
- Observación, cuantificación e identificación: De acuerdo con Peng et al.[34], los micro y nano plásticos recopilados pueden ser analizados tanto de manera

cualitativa como cuantitativa. El análisis cualitativo se refiere a la examinación de la morfología y composición química de los fragmentos.

La forma, color, y dimensiones de los microplásticos son obtenidos por medio de la utilización de microscopios ópticos[34]. La microscopía electrónica de barrido puede utilizarse para obtener imágenes de alta resolución de la estructura superficial de las partículas[34].

El método espectroscópico, a través de la microespectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (μ -FTIR) y microespectroscopía de Raman (μ -Raman) son de utilidad para identificar la composición química de los polímeros con tamaños de hasta 20 μ m en el caso de μ -FTIR, y 1 μ m en el caso de μ -Raman[34].

No obstante, en el régimen de los nanoplásticos, las técnicas de espectroscopía μ -FTIR y μ -Raman se ven limitadas por la resolución espacial del espectroscopio y la frecuencia del láser utilizado[35]. No obstante, se ha logrado compaginar la utilización de espectroscopía μ -Raman con otras técnicas como el uso de SEM para detectar y visualizar partículas de hasta ~100 nm[64]

Otras técnicas, como la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) y la cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas (LC-MS) son recomendadas para comprender y analizar los tipos de aditivos que algunos microplásticos contienen[34].

La espectrometría por pirólisis y cromatografía de gas (Py-GC-MS) ha sido aplicada con éxito para identificar nanoplásticos suspendidos en medios como agua potable[66], agua de ríos[67], agua de mar[68] y aguas negras[69]. También se ha utilizado para identificar nanoplásticos de $< 1.2 \ \mu m$ [65].

El análisis cuantitativo se enfoca en tratar de estimar la cantidad y peso de las partículas en una muestra. Esto se hace principalmente por conteo manual, un método sujeto a sesgos y a sobre-estimaciones[34], pero existen otras maneras de llevarlo a cabo.

Cai et al. [35] estipulan que, para la cuantificación de los nanoplásticos, existen métodos (si bien no muy desarrollados), que ya se han empezado a utilizar. Técnicas de dispersión lumínica (SEM, TEM), dispersión dinámica de la luz (DLS), análisis de rastreo de nanopartículas (NTA), dispersión de la luz multiángulo (MALS) se han utilizado para cuantificar la distribución de tamaño de las partículas y la concentración de las partículas[35]. Otros métodos, como la técnica de dispersión estática de la luz (SLS) o dispersión de un láser en multi-ángulo (MALS) puede separar los nanoplásticos en fracciones de diferentes tamaños y obtener distribución de tamaño[35]. Sin embargo, Cai et al. explican que estos métodos, por el momento, son incapaces de obtener información química de las partículas y no puede distinguir entre nanoplásticos de peso molecular similar pero composición química distinta[35].

No obstante, los estudios al respecto han fallado en proveer información química completa de los nanoplásticos identificados. Es decir, hay mucha incerteza respecto a si las partículas identificadas son efectivamente nanoplásticos u otro tipo de nanopartículas.

Adicionalmente, los procesos de digestión, al venir con sus pros y sus contras, afectan la fiabilidad de los métodos. Es necesario cuantificar la pérdida de nanoplásticos por procesos de digestión y de filtración.

1.3.1. Retos Actuales y Nuevas Propuestas

Según Bibi et al.[32], dadas las recientes investigaciones en la problemática de los micro y nano plásticos, y los riesgos que estos conllevan; ciertas directivas han comenzado a incentivar el desarrollo de nuevas metodologías para detectar la presencia de microplásticos en agua potable. Así como tener un monitoreo continuo de las distintas matrices donde estas partículas son más prevalentes, con el objetivo de asegurar que la cantidad de micro y nano plásticos se encuentre por debajo de los valores estipulados como seguros[32].

Según Bibi et al.[32] el tiempo entre la fase de muestreo y las fases de detección y cuantificación de micro y nano plásticos, por lo general suele tomar desde unas cuantas horas hasta varios días. Principalmente debido a que las muestras deben ser transportadas a laboratorios con instrumentos sofisticados y muy delicados[32]. Esto es un problema para países en vías de desarrollo, como Guatemala, pues actualmente el país no cuenta con un fácil acceso al equipo requerido por dichos métodos, como láseres, o espectrómetros de masas. El proceso para solicitar estos instrumentos es muchas veces complejo, burocrático y con tiempos de espera que van desde semanas, hasta meses, en concretarse[23][24].

Por lo tanto, existe un reto y un incentivo global para desarrollar plataformas y metodologías de detección de micro y nano plásticos *in-situ* que además sean baratas, rápidas, resistentes a condiciones adversas, fáciles de usar, y que no perjudiquen su exactitud y fiabilidad. [32].
En 2020, Zhang et al. desarrollaron un aparato de espectrometría de masas por pirólisis (Py-MS) y lograron identificar y cuantificar con éxito la presencia de micro y nano plásticos en muestras recolectadas en una playa[70].

En 2021, Iri et al. pudieron detectar la presencia de microesferas magnéticas recubiertas con microplásticos en una muestra acuosa usando un espectrómetro de Raman portátil[73].

En 2013, Wei et al. demostraron la primera detección de partículas de nanoplásticos por medio de la utilización de un *smartphone*[71]. Leonard et al también logró detectar y cuantificar microplásticos en un rango de 2 a 222 μ m a través de microscopía fluorescente utilizando un *smartphone*[72].

En 2022, Calore y Fraticcelli han propuesto un método innovador para el monitoreo periódico de microplásticos *in-situ* en medios acuosos. A través de un aparato denominado *LISST-Holo2 Submersible Digital Holographic Camera*, el equipo monitoreó una región concreta del Mar Adriático, y aunque su método mantuvo un rendimiento sub-óptimo, permitió obtener resultados en muy poco tiempo (menos de 24 horas). Adicionalmente, la tecnología de detección utilizada por el equipo ya está disponible en el mercado[74].

Wang et al. han propuesto otro método de detección de microplásticos basándose en la dispersión de luz polarizada en la banda del visible a un ángulo concreto de 120°. El equipo fue capaz de caracterizar con éxito la presencia de diversas especies de microalgas, así como la existencia de microesferas de poliestireno (lisas y porosas) y esferas de óxido de silicio[46].

Posteriormente, Liu et al. replicaron su método, y fueron capaces de detectar la presencia de microalgas, y microesferas de poliestireno en distintas concentraciones[47].

Es importante mencionar, sin embargo, que estos microplásticos caen dentro de la categoría de *microplásticos de origen primario*. Es decir, creados de manera industrial y estandarizada por compañías especializadas [46][47]. Por lo que sus resultados podrían diferir de aquellos obtenidos con muestras de micro y nanoplásticos de origen secundario.

Sin embargo, a pesar de que nuevas tecnologías y metodologías están siendo implementadas en distintas áreas de investigación, todavía existen retos y problemas que deben ser corregidos o apoyados con otras metodologías en futuras implementaciones, para garantizar que la información obtenida refleje fielmente la realidad[32].

Un ejemplo de estos retos radica en las bibliotecas de espectros de dispersión utilizados para comparar las muestras analizadas con espectroscopía. Estas bibliotecas, de acuerdo con Bibi et al.[32] deben ser mejoradas para incluir los espectros de polímeros que han sufrido procesos de degradación, en lugar de solo contener los espectros de plásticos intactos y en perfecto estado. Los espectros de FTIR son muy sensibles a las muestras de plásticos degradados, y esta falta de información puede afectar los resultados obtenidos a través de técnicas como la espectroscopía infrarroja y la espectroscopía de Raman.

2. Óptica Matricial

Durante los últimos años, una de las maneras más eficientes y sencillas con las que se puede conocer y estudiar las propiedades más fundamentales de un material, ha sido el estudio y análisis de la dispersión de ondas electromagnéticas polarizadas[46][47]. Según Azzam[12], esta práctica permite conocer muchas de las propiedades más esenciales tanto de la fuente emisora como del objeto dispersor.

Para un haz de luz coherente, cuya polarización es arbitraria, considérese solo una onda electromagnética plana de frecuencia angular ω , que viaja en la dirección \hat{z} . El campo eléctrico de esta onda puede expresarse en términos de sus 2 componentes cartesianas E_x y E_y , a través de las siguientes expresiones

$$E_x = H \cos\left[\omega \left(t - \frac{z}{c}\right) + \phi_x\right] , \qquad (2.1)$$

$$E_y = K \sin\left[\omega\left(t - \frac{z}{c}\right) + \phi_y\right] , \qquad (2.2)$$

donde H y K representan las amplitudes máximas del campo eléctrico en las direcciones \hat{x} y \hat{y} , respectivamente. A través de una nueva variable ($\Delta = \phi_y - \phi_x$), es posible combinar las ecuaciones (2.1) y (2.2) en una sola[9]

$$E(x, y, z, t) = (H\hat{x} + Ke^{i\Delta}\hat{y})exp\left[\omega\left(t - \frac{z}{c}\right) + \phi_x\right].$$
(2.3)

El estado de polarización del haz puede inferirse entonces a partir de las variables $H, K \ge \Delta[9]$:

- Si H = 0 o K = 0, el campo eléctrico ondula exclusivamente en una de las 2 componentes cartesianas.
- Si $\Delta = 0$ la oscilación continúa con un comportamiento lineal, pero en un plano rotado respecto al plano cartesiano.
- Si H = K, y $\Delta = \pi/2$, la onda toma una polarización circular.
- En cualquier otro caso, por generalidad, se dice que la polarización es elíptica

2.1. Parámetros de Stokes

El vector de Stokes, denotado por la letra \vec{S} , se define como un vector-columna cuyas componentes, denominadas parámetros de Stokes, se definen en función de las variables H, K y Δ . El vector de Stokes permite expresar por completo el estado de polarización de una onda electromagnética únicamente a partir de estos 4 parámetros[12]

$$\vec{S} = \begin{bmatrix} H^2 + K^2 \\ H^2 - K^2 \\ 2HK \cos \Delta \\ 2HK \sin \Delta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I \\ Q \\ U \\ V \end{bmatrix}.$$
(2.4)

El parámetro I representa la intensidad relativa de la onda electromagnética. Mientras que Q, U, y V representan las componentes de los diferentes estados de polarización posibles. El grado de polarización respecto a las componentes cartesianas se representa a través de la variable Q. El parámetro U refleja un estado de polarización lineal en un plano rotado 45° con respecto al plano xy. Por su parte, V representa un estado de polarización completamente circular, que puede rotar a favor o en contra de las manecillas reloj. Mientras que, para la luz no polarizada, como aquella que es producida por procesos térmicos, el vector de Stokes vale cero en todos los parámetros excepto I[9]. La Figura 2.1 muestra varios ejemplos cada uno de los estados de polarización según el valor que tome cada parámetro de Stokes.

En ocasiones, también es posible representar el estado de polarización completo de una onda electromagnética a través de un vector de Stokes normalizado \vec{s} con tres componentes

$$\vec{s} = \begin{bmatrix} Q/I \\ U/I \\ V/I \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} q \\ u \\ v \end{bmatrix} , \qquad (2.5)$$

2.2. Matrices de Mueller

El cálculo de Mueller es un método para manipular vectores de Stokes, a través del álgebra matricial. Para un haz de luz monocromática que interactúa con un objeto o dispositivo óptico (como un polarizador, una lente, o un espejo), el vector de Stokes \vec{S} luego de esta interacción se representa a través del siguiente producto matricial



Figura 2.1. La polarización de un haz incidente es completamente horizontal respecto al plano cartesiano cuando Q = 1, y vertical cuando Q = -1. En el plano desfasado 45°, la polarización es horizontal si U = 1 y vertical si U = -1. En el caso de una polarización circular, la oscilación es levógira si V = 1, y dextrógira si V = -1. Fuente: Dan Moulton, wikipedia.org, CC BY-SA 3.0.

$$\vec{S}_2 = \hat{M}\vec{S}_1$$
, (2.6)

donde \hat{M} es una matriz real de 4 × 4 denominada *matriz de Mueller*. La matriz de Mueller refleja la manera en que un objeto puede alterar la intensidad relativa y el estado de polarización de un haz de luz. Esta matriz depende íntimamente de la frecuencia de la luz incidente, la geometría del objeto, y la orientación del mismo con respecto al vector de Stokes del haz incidente[12]

$$\begin{bmatrix} I_2 \\ Q_2 \\ U_2 \\ V_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & M_{14} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & M_{24} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & M_{34} \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & M_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_1 \\ Q_1 \\ U_1 \\ V_1 \end{bmatrix}.$$
 (2.7)

Esto hace que los parámetros de Stokes del haz saliente puedan expresarse como una función lineal de los parámetros del haz incidente

$$\begin{split} I_2 &= M_{11}I_1 + M_{12}Q_1 + M_{13}U_1 + M_{14}V_1, \\ Q_2 &= M_{21}I_1 + M_{22}Q_1 + M_{23}U_1 + M_{24}V_1, \\ U_2 &= M_{31}I_1 + M_{32}Q_1 + M_{33}U_1 + M_{34}V_1, \\ V_2 &= M_{41}I_1 + M_{42}Q_1 + M_{43}U_1 + M_{44}V_1. \end{split}$$

Por lo tanto, para un haz de luz no polarizado, el vector de Stokes saliente se expresa como

$$\vec{S}_{2} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & M_{14} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & M_{24} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & M_{34} \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & M_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_{1} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix},$$

$$\vec{S}_{2} = \begin{bmatrix} M_{11}I_{1} \\ M_{21}I_{1} \\ M_{31}I_{1} \\ M_{41}I_{1} \end{bmatrix}.$$
(2.8)

Para un haz de luz linealmente polarizado en el plano xy, con $Q=\pm 1,$ el vector de Stokes se puede expresar como

$$\vec{S}_{2} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & M_{14} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & M_{24} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & M_{34} \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & M_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_{1} \\ \pm 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix},$$
$$\vec{S}_{2} = \begin{bmatrix} M_{11}I_{1} \pm M_{12} \\ M_{21}I_{1} \pm M_{22} \\ M_{31}I_{1} \pm M_{32} \\ M_{41}I_{1} \pm M_{42} \end{bmatrix}.$$
(2.9)

Si la luz está polarizada linealmente en el plano desfasado 45°, con $U=\pm 1,$ el vector de Stokes es

$$\vec{S}_{2} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & M_{14} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & M_{24} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & M_{34} \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & M_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_{1} \\ 0 \\ \pm 1 \\ 0 \end{bmatrix},$$

$$\vec{S}_{2} = \begin{bmatrix} M_{11}I_{1} \pm M_{13} \\ M_{21}I_{1} \pm M_{23} \\ M_{31}I_{1} \pm M_{33} \\ M_{41}I_{1} \pm M_{43} \end{bmatrix}.$$
(2.10)

Finalmente, para un haz de luz polarizado circularmente, con $V=\pm 1,$ el vector

de Stokes toma la siguiente forma

$$\vec{S}_{2} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & M_{14} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & M_{24} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & M_{34} \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & M_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_{1} \\ 0 \\ 0 \\ \pm 1 \end{bmatrix},$$
$$\vec{S}_{2} = \begin{bmatrix} M_{11}I_{1} \pm M_{14} \\ M_{21}I_{1} \pm M_{24} \\ M_{31}I_{1} \pm M_{34} \\ M_{41}I_{1} \pm M_{44} \end{bmatrix}.$$
(2.11)

De acuerdo con Azzam[12], un haz de luz de polarización arbitraria puede ser considerado como una superposición de dos ondas electromagnéticas cuya dirección de propagación es la misma, pero cuyos estados de polarización lineales y circulares son ortogonales entre sí.

Por lo tanto, es posible conocer las propiedades de un haz emergente con tan solo conocer la matriz de Mueller del aparato o material que se busca irradiar, y las propiedades del haz inicial[9]. Esta es una manera muy eficiente de estudiar la dispersión de la luz por parte de objetos de distintas composiciones.

3. Método de Aproximación de Dipolos Discretos

El Método de Aproximación de Dipolos Discretos (o DDA, por sus siglas en inglés) es una técnica de aproximación numérica utilizada para calcular la dispersión y absorción de ondas electromagnéticas por partículas de geometría y composición arbitrarias [3], así como objetos que pueden ser periódicos en una y dos dimensiones [2].

El método de DDA consiste en reemplazar al objeto dispersor (u objetos dispersores[6]), con una red de N dipolos puntuales. La radiación, al interactuar con esta red, crea un campo eléctrico oscilatorio producto de la reacción radiativa del conjunto de dipolos. La polarización de la red puede entonces calcularse a partir de la suma entre el campo eléctrico externo y el campo eléctrico radiativo. Asimismo, de esta polarización pueden obtenerse las secciones efectivas de dispersión y absorción[1], así como los elementos de la matriz de Mueller del objeto[6].

Considérese un arreglo de N celdas en un espacio euclídeo tridimensional. Cada una de estas celdas estará ocupada por un único dipolo, el cual será etiquetado con el subíndice j = 1, 2, 3, ..., N. Cada dipolo está caracterizado por un tensor simétrico de polarizabilidad, denotado por la letra griega α_j .

El momento dipolar complejo del j-ésimo dipolo en el arreglo tridimensional de celdas se expresa como

$$\vec{P}_j = \alpha_j \vec{E}_{ext,j} , \qquad (3.1)$$

donde $\vec{E}_{ext,j}$ representa el campo eléctrico externo debido tanto a la radiación electromagnética incidente, como al campo eléctrico oscilante generado por las interacciones de los otros N-1 dipolos en la red.

Si el material del objeto irradiado es isotrópico, el tensor de polarizabilidad toma una forma diagonal, y las componentes de dicha diagonal son iguales entre sí

$$\alpha_{j,xx} = \alpha_{j,yy} = \alpha_{j,zz} \; ,$$

esto permite tratar α_j como un escalar, simplificando significativamente los cálculos.

Por otro lado, encontrar el tensor de polarizabilidad α_j correspondiente a cada dipolo, es una tarea en extremo compleja. Por lo que es necesario definir una estimación, denotada por el símbolo α_j^0 , en función de la densidad numérica de dipolos n, así como del tensor dieléctrico ϵ , por medio de la ecuación de Claussius-Mossoti [1]

$$\frac{4\pi N \alpha_{j,ll}^0}{3} = \frac{\epsilon_{ll} - 1}{\epsilon_{ll} + 2} ,$$

$$\alpha_{j,ll}^0 = \left(\frac{3}{4\pi n}\right) \frac{\epsilon_{ll} - 1}{\epsilon_{ll} + 2} . \qquad (3.2)$$

Debido a que se están considerando solamente los campos eléctricos oscilantes, es importante considerar la reacción radiativa producida por los demás dipolos en la red. Esta reacción se expresa como

$$\vec{E}_{rad} = \frac{2}{3}ik^3\vec{P}_j$$
, (3.3)

donde k representa el vector de onda. En cuyo caso

$$\vec{P}_j = \alpha_j \vec{E}_{ext,j},$$

$$\vec{P}_j = \alpha_j^0 (\vec{E}_{ext,j} + \vec{E}_{rad,j}) , \qquad (3.4)$$

lo cual implica una polarizabilidad $\alpha_{j,ll}$

$$\alpha_{j,ll} = \frac{\alpha_j^0}{1 - (2/3)ik^3 \alpha_j^0} ,$$

$$\alpha_{j,ll} = \alpha_j^0 \left[1 - \frac{2i}{3N} k a_{eq}^3 \frac{\epsilon_{ll} - 1}{\epsilon_{ll} + 2} \right]^{-1} , \qquad (3.5)$$

donde se asume que α_j^0 es diagonal, y donde a_{eff} es el radio equivalente o radio efectivo. Este se define como el radio de una esfera cuyo volumen contiene el mismo número N de dipolos que el objeto original. Esto quiere decir que

$$a_{eff} \equiv \left(\frac{3N}{4\pi n}\right)^{1/3} \,. \tag{3.6}$$

Esta corrección a la polarizabilidad de los dipolos, aunque pequeña, es crucial para obtener secciones eficaces que describan correctamente los fenómenos que se busca aproximar.

Continuando con la derivación de los momentos dipolares $\vec{P_j}$, es importante recordar que el momento dipolar se puede sacar gracias a la ecuación (3.1). Esta expresión puede luego ser reescrita como un sistema de N ecuaciones simultáneas de la forma

$$\vec{P}_j = \alpha_j \left(\vec{E}_{inc,j} - \sum_{k \neq j} \hat{A}_{j,k} \vec{P}_k \right) , \qquad (3.7)$$

donde $\vec{E}_{inc,j}$ es el campo eléctrico en el *j*-ésimo dipolo debido a la onda incidente, y $-\hat{A}_{j,k}\vec{P}_k$ es la contribución al campo eléctrico en el *j*-ésimo dipolo debido a los efectos del *k*-ésimo dipolo.

$$\hat{A}_{j,k}\vec{P}_{k} = \frac{\exp(ikr_{jk})}{r_{jk}^{3}} \left[k^{2}\vec{r}_{jk} \times (\vec{r}_{jk} \times \vec{P}_{k}) + \frac{1 - ikr_{jk}}{r_{jk}^{3}} \left(r_{jk}^{2}\vec{P}_{k} - 3\vec{r}_{jk}(\vec{r}_{jk} \cdot \vec{P}_{k}) \right) \right],$$
(3.8)

 $\operatorname{con}\, j \neq k, \, \mathbf{y} \; \vec{r}_{jk} = \vec{r}_j - \vec{r}_k.$

La ecuación (3.8) es útil para definir las componentes de las matrices $\hat{A}_{j,k}$, con $j \neq k$. Mientras que las componentes diagonales se definen como $\hat{A}_{jj} = \alpha_j^{-1}$. Así, el problema de la dispersión puede ser fácilmente condensado a un conjunto de N ecuaciones lineales vectoriales inhomogéneas

$$\sum_{k=1}^{N} \hat{A}_{jk} \vec{P}_{k} = \vec{E}_{inc,j} .$$
(3.9)

con j = 1, 2, 3, ..., N. La matriz \hat{A}_{jk} tiene la propiedad de ser simétrica, por lo que es conveniente definir otros 2 vectores 3N-dimensionales: $\tilde{P} = (\vec{P}_1, \vec{P}_2, ..., \vec{P}_N)$ y $\tilde{E}_{inc} = (\vec{E}_{inc,1}, \vec{E}_{inc,2}, ..., \vec{E}_{inc,N})$, así como una matriz de $3N \times 3N$, denotada por \tilde{A} , la cual cumple con la condición $\tilde{A}_{3j-l,3k-m} = (\hat{A}_{j,k})_{3-l,3-m}$, haciendo que, efectivamente, el problema entero se reduzca a una única ecuación matricial

$$\tilde{A}\tilde{P} = \tilde{E}_{inc} . (3.10)$$

3.1. Método de resolución

El método de resolución implementado por Draine aprovecha que muchos de los elementos de \hat{A}_{jk} y por lo tanto, los elementos de \tilde{A} dependen únicamente de la distancia promedio \vec{r}_{jk} entre el *j*-ésimo dipolo y el *k*-ésimo[1].

Dado que estos dipolos se encuentran organizados en una red tridimensional, es posible ver que muchos pares distintos de dipolos tendrán valores en común para \vec{r}_{jk} y, por lo tanto, valores en común para \hat{A}_{jk} también.

Para N celdas de la red con volumen Nd^3 , el número de vectores \vec{r}_{jk} que son distintos entre sí es de $\leq 4N$. Por lo cual, basta con almacenar y calcular solamente $\sim 4N$ matrices $\hat{A}_{jk}[1]$.

Recordando que las matrices \hat{A}_{jk} son simétricas, y dado que los elementos de su diagonal son triviales, bastará con almacenar únicamente 3 elementos independientes por matriz. Por lo cual, este método tiene la ventaja de requerir el almacenamiento de $\leq 12N$ números complejos, algo mucho más manejable en comparación a los $9N^2$ elementos de memoria requeridos para resolver el problema de dispersión a través de la búsqueda de una matriz inversa para $\tilde{A}[1]$.

El número de iteraciones requerido para alcanzar una solución satisfactoria depende mucho del tamaño del objeto, su índice de refracción complejo, y del número N de dipolos en la red, entre otros factores. El método ha mostrado tener una tendencia hacia un mayor tiempo computacional para valores de N muy grandes, con su cota máxima siendo del orden de $N < 10^6$ para sistemas con una cantidad limitada de memoria[6]. Asimismo, se ha notado un aumento en el tiempo de cómputo al utilizar índices de refracción muy elevados, o valores de $ka_{eff} > 1$, donde k representa el número de onda de la luz incidente[1].

3.1.1. Secciones Eficaces

Una vez que las polarizaciones \vec{P}_j hayan sido obtenidas, es posible calcular las secciones eficaces de extinción, de absorción, y de dispersión del objeto irradiado.

3.1.1.1. Sección Eficaz de Extinción

La sección eficaz de extinción se calcula del teorema óptico. Una propiedad de la teoría de dispersión de ondas que relaciona la sección eficaz total con la amplitud de dispersión hacia adelante[1]

$$C_{ext} = \frac{4\pi k}{|E_{inc}|^2} \sum_{j=1}^{N} \Im(\vec{E}_{inc,j}^* \cdot \vec{P}_j) . \qquad (3.11)$$

3.1.1.2. Sección Eficaz de Absorción

La sección eficaz de absorción se obtiene a partir de sumar la tasa de disipación de energía en cada uno de los dipolos en la red. La tasa de disipación de energía de un único dipolo puede calcularse si se considera un solo dipolo aislado localizado en el origen, el cual es irradiado por una onda electromagnética plana. La polarización de este dipolo es simplemente[1]

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}_{inc} . \tag{3.12}$$

La sección eficaz de extinción para ese mismo dipolo se expresa como

$$C_{ext} = \frac{4\pi k}{|\vec{E}_{inc}|^2} \Im(\vec{E}^*_{inc,j} \cdot \vec{P}_j) , \qquad (3.13)$$

por lo que la tasa con la cual la onda incidente pierde energía es

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{inc} = \frac{\omega}{2}\Im(\vec{E}^* \cdot \vec{P}) ,$$

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{inc} = \frac{\omega}{2}\Im(\vec{P} \cdot (\alpha^{-1})^*\vec{P}^*) . \qquad (3.14)$$

Entonces, dado que la potencia radiada por un dipolo oscilante es

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{sca} = \frac{\omega^4}{3c^3} \vec{P} \cdot \vec{P^*} , \qquad (3.15)$$

la tasa de absorción de energía se puede expresar como

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{abs} = \frac{\omega}{2} \left[\Im(\vec{P} \cdot (\alpha^{-1})^* \vec{P}^*) - \frac{2}{3} k^3 \vec{P} \cdot \vec{P}^*\right] . \tag{3.16}$$

Por lo tanto, la sección eficaz de absorción para la red entera, es igual a

$$C_{abs} = \frac{4\pi k}{|\vec{E}_{inc}|} \sum_{j=1}^{N} \left[\Im(\vec{P} \cdot (\alpha^{-1})^* \vec{P}^*) - \frac{2}{3} k^3 \vec{P} \cdot \vec{P}^* \right] .$$
(3.17)

3.1.1.3. Sección Eficaz de Dispersión

La sección eficaz de dispersión C_{sca} se puede obtener a partir de la diferencia entre la sección eficaz de extinción y la de absorción[1]

$$C_{sca} \equiv C_{ext} - C_{abs} \ . \tag{3.18}$$

3.1.2. Elementos en la matriz de Mueller

El método de DDA permite al usuario calcular el valor de los elementos de la matriz de Mueller del objeto irradiado[6].

Sea $f_{ml}(\theta_s, \phi_s)$ una matriz de dispersión, donde l = 1, 2 etiqueta los dos posibles estados de polarización ortogonales de la luz incidente, y m = 1, 2 representa los estados de polarización de la luz dispersada. Esta matriz de dispersión se define entonces de como aquella para la cual el campo eléctrico dispersado $\vec{E_s}$ se relaciona con el campo eléctrico incidente en el origen $\vec{E_i}(0)$ a través de la siguiente expresión [6]

$$\begin{bmatrix} \vec{E}_s \cdot \hat{\theta}_s \\ \vec{E}_s \cdot \hat{\phi}_s \end{bmatrix} = \frac{\exp(i\vec{k}_s \cdot \vec{r})}{kr} \begin{bmatrix} f_{11} & f_{12} \\ f_{21} & f_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{E}_i(0) \cdot \hat{e}_{01}^* \\ \vec{E}_i(0) \cdot \hat{e}_{02}^* \end{bmatrix} , \qquad (3.19)$$

donde \hat{e}_{01} representa el vector unitario correspondiente al estado de polarización l = 1, y $\hat{e}_{02} = \hat{k} \times \hat{e}_{01}$ es el vector unitario que representa el estado l = 2. Estos vectores unitarios por lo general se asumen como vectores complejos (con lo cual se tendría un estado de polarización elíptica). Los conjugados de ambos vectores se expresan como \hat{e}_{0i}^* .

Asimismo, se define una segunda matriz de dimensión 2×2 , denominada *Matriz* de Amplitud de Dispersión. Esta matriz contiene números complejos en sus entradas, y se asume que cumple con la siguiente igualdad

$$\begin{bmatrix} \vec{E}_s \cdot \hat{\theta}_s \\ -\vec{E}_s \cdot \hat{\phi}_s \end{bmatrix} = \frac{\exp(i\vec{k}_s \cdot \vec{r})}{-ikr} \begin{bmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{E}_i(0) \cdot \hat{e}_{i\parallel} \\ \vec{E}_i(0) \cdot \hat{e}_{i\perp} \end{bmatrix} , \qquad (3.20)$$

donde $\hat{e}_{i\parallel}$ y $\hat{e}_{i\perp}$ corresponden a los vectores unitarios de los estados de polarización paralelo y perpendicular al plano de dispersión, respectivamente. Por convención, se suele definir $\hat{e}_{i\perp} \equiv \hat{e}_{i\parallel} \times \hat{k}$. Por lo que, si $\hat{e}_{01} = \hat{e}_{i\parallel}$, entonces $\hat{e}_{02} = -\hat{e}_{i\perp}$.

Igualando las ecuaciones (3.19) y (3.20), se obtiene la siguiente expresión

$$\begin{bmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{E}_i(0) \cdot \hat{e}_{i\parallel} \\ \vec{E}_i(0) \cdot \hat{e}_{i\perp} \end{bmatrix} = -i \begin{bmatrix} f_{11} & f_{12} \\ -f_{21} & -f_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{E}_i(0) \cdot \hat{e}_{01}^* \\ \vec{E}_i(0) \cdot \hat{e}_{02}^* \end{bmatrix} .$$
(3.21)

A continuación, se definen las siguientes 4 variables

$$a \equiv \hat{e}_{01}^* \cdot \hat{y} , \qquad (3.22)$$

$$b \equiv \hat{e}_{01}^* \cdot \hat{z} , \qquad (3.23)$$

$$c \equiv \hat{e}_{02}^* \cdot \hat{y} , \qquad (3.24)$$

$$d \equiv \hat{e}_{02}^* \cdot \hat{z} \ . \tag{3.25}$$

Dado que \hat{e}_{01} y \hat{e}_{02} se asumen como vectores complejos, entonces estas 4 variables deben ser complejas también. Por lo tanto

$$\begin{bmatrix} \hat{e}_{01}^*\\ \hat{e}_{02}^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a & b\\ c & d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{y}\\ \hat{z} \end{bmatrix} , \qquad (3.26)$$

y la ecuación (3.21) puede reescribirse como

$$\begin{bmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{E}_i(0) \cdot \hat{e}_{i\parallel} \\ \vec{E}_i(0) \cdot \hat{e}_{i\perp} \end{bmatrix} = -i \begin{bmatrix} -f_{11} & -f_{12} \\ f_{21} & f_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{E}_i(0) \cdot \hat{y} \\ \vec{E}_i(0) \cdot \hat{z} \end{bmatrix} .$$
(3.27)

Por otro lado, se puede relacionar los estados de polarización de la radiación incidente $\hat{e}_{i\parallel}$ y $\hat{e}_{i\perp}$, con los vectores unitarios del plano cartesiano \hat{y} y \hat{z} a través de las siguientes ecuaciones

$$\begin{bmatrix} \hat{e}_{i\parallel} \\ \hat{e}_{i\perp} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \phi_s & \sin \phi_s \\ \sin \phi_s & -\cos \phi_s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{y} \\ \hat{z} \end{bmatrix} .$$
(3.28)

$$\begin{bmatrix} \hat{y} \\ \hat{z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \phi_s & \sin \phi_s \\ \sin \phi_s & -\cos \phi_s \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} \hat{e}_{i\parallel} \\ \hat{e}_{i\perp} \end{bmatrix} .$$
(3.29)

El ángulo ϕ_s establece cuál será el plano de dispersión, y se relaciona con los ejes cartesianos a través de las siguientes igualdades

$$\cos\phi_s = \hat{e}_2 \cdot \hat{z} , \qquad (3.30)$$

$$\sin\phi_s = -\hat{e}_2 \cdot \hat{z} \ . \tag{3.31}$$

Sustituyendo la ecuación (3.29) en la ecuación (3.27), se obtiene

$$\begin{bmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{E}_i(0) \cdot \hat{e}_{i\parallel} \\ \vec{E}_i(0) \cdot \hat{e}_{i\perp} \end{bmatrix} = i \begin{bmatrix} -f_{11} & -f_{12} \\ f_{21} & f_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \phi_s & \sin \phi_s \\ \sin \phi_s & -\cos \phi_s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{E}_i(0) \cdot \hat{e}_{i\parallel} \\ \vec{E}_i(0) \cdot \hat{e}_{i\perp} \end{bmatrix}.$$
(3.32)

Esta expresión debe cumplirse para todos los valores posibles de $\vec{E}_i(0)$, por lo que la ecuación 3.32 acaba volviéndose

$$\begin{bmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{bmatrix} = i \begin{bmatrix} -f_{11} & -f_{12} \\ f_{21} & f_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \phi_s & \sin \phi_s \\ \sin \phi_s & -\cos \phi_s \end{bmatrix}.$$
 (3.33)

Con esta expresión, es posible obtener una expresión para cada elemento de la matriz de amplitud de dispersión.

$$S_1 = -i \left[f_{21} \left(b \cos \phi_s - a \sin \phi_s \right) + f_{22} \left(d \cos \phi_s - c \sin \phi_s \right) \right]$$
(3.34)

$$S_2 = -i \left[f_{11} \left(a \cos \phi_s + b \sin \phi_s \right) + f_{12} \left(c \cos \phi_s + d \sin \phi_s \right) \right]$$
(3.35)

$$S_3 = i \left[f_{11} \left(b \cos \phi_s - a \sin \phi_s \right) + f_{12} \left(d \cos \phi_s - c \sin \phi_s \right) \right]$$
(3.36)

$$S_4 = i \left[f_{21} \left(a \cos \phi_s + b \sin \phi_s \right) + f_{22} \left(c \cos \phi_s + d \sin \phi_s \right) \right]$$
(3.37)

Con estas expresiones, ahora es posible derivar los valores de cada una de las entradas de la matriz de Mueller del objeto irradiado.

$$M_{11} = (|S_1|^2 + |S_2|^2 + |S_3|^2 + |S_4|^2)/2$$
(3.38)

$$M_{12} = (|S_2|^2 - |S_1|^2 + |S_4|^2 - |S_3|^2)/2$$
(3.39)

$$M_{13} = \Re(S_2 S_3^* + S_1 S_4^*) \tag{3.40}$$

$$M_{14} = \Im(S_2 S_3^* - S_1 S_4^*) \tag{3.41}$$

$$M_{21} = (|S_2|^2 - |S_1|^2 + |S_3|^2 - |S_4|^2)/2$$
(3.42)

$$M_{22} = (|S_1|^2 + |S_2|^2 - |S_4|^2 - |S_3|^2)/2$$
(3.43)

$$M_{23} = \Re(S_2 S_3^* - S_1 S_4^*) \tag{3.44}$$

$$M_{24} = \Im(S_2 S_3^* + S_1 S_4^*) \tag{3.45}$$

$$M_{31} = \Re(S_2 S_4^* + S_1 S_3^*)$$
(3.46)
$$M_{-} = \Re(S_2 S_4^* - S_1 S_3^*)$$
(2.47)

$$M_{32} = \Re(S_2 S_4^* - S_1 S_3^*) \tag{3.47}$$

$$M_{33} = \Re(S_1 S_2^* + S_3 S_4^*) \tag{3.48}$$

$$M_{34} = \Im(S_2 S_1^* + S_4 S_3^*) \tag{3.49}$$

$$M_{41} = \Im(S_4 S_2^* + S_1 S_3^*) \tag{3.50}$$

$$M_{42} = \Im(S_4 S_2^* - S_1 S_3^*) \tag{3.51}$$

$$M_{43} = \Im(S_1 S_2^* - S_3 S_4^*) \tag{3.52}$$

$$M_{44} = \Re(S_1 S_2^* - S_3 S_4^*) \tag{3.53}$$

3.2. Criterios de Validez

3.2.1. Granularidad

Una de las principales restricciones en el rango de aplicación del método de DDA es el tamaño de las celdas que ocupan el volumen del objeto a irradiar, y si estas describen satisfactoriamente la geometría del mismo, o no. De acuerdo con Draine y Flatau [3], este criterio puede expresarse a través de la siguiente desigualdad

$$|m|kd < 1$$
, (3.54)

donde |m| es el módulo del índice de refracción complejo del material (cuyas partes real e imaginaria representan el índice de refracción n, y el coeficiente de atenuación κ , respectivamente); $k = 2\pi/\lambda$ representa el número de onda, y d es la distancia entre dipolos vecinos dentro de la red.

Considérese entonces un objeto que ocupa un volumen V, y está constituido por un número N de dipolos discretos. El radio equivalente o radio efectivo de este objeto, denotado por a_{eff} , se define como el radio de una esfera cuyo volumen es igual al del objetivo que se busca irradiar. Por lo tanto, $a_{eff} \equiv (3V/4\pi)^{1/3}$. Mientras que la distancia entre dipolos vecinos se define entonces como $d = a_{eff}(4\pi/3N)^{1/3}$ [1].

El primer criterio es entonces equivalente a

$$N > \left(\frac{4\pi}{3}\right) |m|^3 \left(\frac{2\pi a_{eff}}{\lambda}\right)^3 . \tag{3.55}$$

La principal limitante en el método del DDA reside, como se puede ver en la ecuación (3.55), en la relación entre el tamaño del objeto (u objetos) a irradiar, y la longitud de onda de la radiación incidente. El índice de refracción m también contribuye, aunque en menor medida, ya que por lo general, no suele alcanzar valores muy altos. Esta relación entre el número mínimo de dipolos N respecto al radio efectivo del blanco a irradiar puede visualizarse en la Figura (3.1).

Por el contrario, la distancia d entre dipolos vecinos sí que debe ser pequeña. No solo comparada con la longitud de onda *in vacuo*, expresada como $\lambda = 2\pi/k$, sino también con la longitud de onda una vez atravesada la interfase: $\lambda_i = 2\pi/\Re(m)k$. Además, en materiales opacos, d también debe ser pequeña comparado con la longitud de atenuación: $\lambda_{at} = 2\pi/\Im(m)k[1]$.

Esto se puede conseguir ya sea aumentando la longitud de onda λ de la radiación incidente, o aumentando el número N de dipolos en la red que reemplazará el objetivo a irradiar. En este proyecto, se estipuló que la longitud de onda utilizada será de 650 nm. Debido a que, por lo general, los láseres de esta longitud de onda y longitudes de onda vecinas suelen ser relativamente menos costosos. Por lo tanto, se implementaron simulaciones con redes de $N \sim 5 \times 10^5$ dipolos.

Las revisiones y evaluaciones más recientes al método de DDA han demostrado que este criterio de validez tiende a ser demasiado restrictivo como para poder ser aplicado de manera general a todo tipo de geometría. En objetos de morfologías muy irregulares, donde la rugosidad en la superficie puede caracterizarse a través de la discretización de los dipolos, el criterio de aplicabilidad es un poco más flexible[8].

Sin embargo, para blancos de geometría más simple (como puede ser un esferoide o un cubo), sí existen mayores restricciones, y el criterio debe considerarse con mayor rigor. Las superficies lisas en objetos esféricos, por ejemplo, provocan la generación de una serie de ondas estacionarias dentro de la red de dipolos. Lo cual resulta en perturbaciones de magnitud considerable en la fase de la radiación inci-



Figura 3.1. Cantidad mínima de dipolos que debe tener la red tridimensional para cumplir con la desigualdad (3.55) del método de DDA, en función al tamaño del objeto a irradiar, para un |m| igual a 1.333. Las longitudes de onda más estrechas parecen requerir de un N mayor que las longitudes más extensas. Fuente: Elaboración Propia.

dente. Estas perturbaciones son difíciles de reproducir en un sistema discreto como lo es una red de dipolos, y el margen de error resultante no es consecuente con lo que se esperaría en un sistema físico real[8].

3.2.2. Efectos del momento dipolar magnético

A pesar de que, en principio, el método de DDA toma en consideración los efectos producidos por momento dipolar eléctrico del objeto en sus cálculos, lo cierto es que ignora aquellos efectos que puedan ser provocados por el momento dipolar *magnético* dentro de los dipolos en la red. Un problema surge gracias a que, incluso para el caso de materiales no magnéticos, este momento dipolar magnético inducido puede no ser tan despreciable si dicho material tiene una conductividad lo suficientemente alta. En particular, puede que esta absorción del momento dipolar magnético sea comparable, o incluso mayor, que la absorción del momento dipolar eléctrico calculado con el método de DDA[1].

Si se quiere estimar la importancia de la absorción del momento magnético para poder tomarla en cuenta, primero considérese un volumen esférico de radio $r = (3/4\pi)^{1/3}d$, cuyo volumen es el mismo al de una celda unidad de la red de dipolos utilizada en el método de aproximación.

Para esta esfera, la razón entre la absorción del momento magnético, y aquella del momento eléctrico es[1]

$$\frac{C_{abs}^m}{C_{abs}^e} \approx \frac{(kr)^2}{90} [(\epsilon_1 + 2)^2 + \epsilon_2^2] .$$
(3.56)

Si se quiere que C_{abs}^m/C_{abs}^e sea menor al error fraccional E_{frac} , entonces se debe satisfacer la condición $N > (ka_{eff})^3 |m|^6 (E_{frac})^{-3/2}/90$. Esto puede combinarse con la ecuación (3.56) para darnos un segundo criterio de validez[1]

$$N \gtrsim \frac{4\pi}{3} |m|^3 \left(\frac{E_{frac}}{0.1}\right)^{-3} \left[1 + \frac{|m|^3}{36\pi} \left(\frac{E_{frac}}{0.1}\right)^{-3/2}\right]$$
(3.57)

Un análisis más detenido revela que los efectos del momento dipolar magnético cobran importancia cuando

$$|m| \gtrsim (36\pi)^{1/3} \left(\frac{E_{frac}}{0.1}^{-1/2}\right) = 4.83 \left(\frac{E_{frac}}{0.1}\right)^{-1/2}$$
 (3.58)

Este criterio de validez es entonces equivalente, para un determinado N, a un límite en el tamaño de $ka_{eff}[1]$

$$ka_{eq} \lesssim ka_{crit} \equiv \left(\frac{3N}{4\pi}\right)^{1/3} |m|^{-1} \left(\frac{E_{frac}}{0.1}\right) \left[1 + \frac{|m|^3}{36\pi} \left(\frac{E_{frac}}{0.1}\right)^{-3/2}\right]^{1/3} .$$
(3.59)

3.3. Discrete Dipole Scattering

Discrete Dipole Scattering (abreviado como DDSCAT) es un código de uso abierto en FORTRAN-90, que utiliza el método de DDA para calcular la absorción y dispersión de las ondas electromagnéticas planas y monocromáticas en objetos de geometría y composición arbitraria[3][2].

El código de DDSCAT cuenta con una biblioteca nativa con implementaciones para una variedad de geometrías distintas (e.g., elipsoides, tetraedros regulares, cilindros, prismas hexagonales, y demás). Pero también incluye una opción que permite al usuario importar objetivos de forma arbitraria, que han sido generados a través de programas externos[6].

A través de un archivo de parámetros, denominado *ddscat.par*, el usuario puede ajustar y personalizar los distintos parámetros de la simulación que se desea realizar.

Tales como el tamaño del objetivo, el índice de refracción del objetivo y del medio, el número de dipolos en la red, la longitud de onda y polarización de la radiación incidente, y el formato y contenido de los distintos archivos de salida[6].

Al iniciar, DDSCAT calculará las secciones efectivas de extinción, absorción y dispersión, así como los elementos de su matriz de Mueller que el usuario desee (no más de 9 elementos) tabulados dentro de una serie de archivos de tipo ASCII.

4. Análisis Discriminante Lineal

El análisis discriminante es un método de análisis estadístico multivariable que sirve para separar y clasificar distintos conjuntos de objetos, a partir de la creación de una o más funciones discriminantes. Estas funciones discriminantes se crean mediante una combinación lineal de variables predictivas que se derivan a partir de una muestra de datos cuya pertenencia es conocida *a priori*. La gran utilidad de este método radica en su capacidad de ser aplicado a futuras muestras de datos que contengan o estén relacionadas a las mismas variables predictivas, pero cuya pertenencia sea desconocida[29][27].

4.1. Separación y Clasificación de 2 Poblaciones Multivariables Normales

Sean dos poblaciones o clases de objetos, denotadas por las letras π_1 y π_2 . Los objetos de interés serán clasificados en una u otra población en base a un conjunto de mediciones hechas en p diferentes variables asociadas[27].

Los objetos u observaciones realizados se representan como un vector columna, denotado por \vec{x}_i , con i = 1, 2, ..., n[27]. Por conveniencia, se suelen organizar las observaciones en una matriz de datos \hat{X} , de dimensión $n \times p$, donde n es el número total de observaciones realizadas, y p corresponde a la cantidad de variables aleatorias[28]

$$\hat{X} = \begin{bmatrix} \vec{x}_1^T \\ \vec{x}_2^T \\ \vdots \\ \vec{x}_n^T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2p} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{np} \end{bmatrix}$$
(4.1)

Las reglas de ubicación y clasificación son desarrolladas a partir de una muestra de aprendizaje. Se miden características de objetos seleccionados de manera aleatoria cuya pertenencia es conocida *a priori*, para examinar sus diferencias. Esencialmente, el conjunto de todos los posibles resultados es dividido en dos regiones R_1 y R_2 . De manera que si un observable recae en R_1 , se le ubica en la población π_1 , y si recae en R_2 , se le ubica en la población $\pi_2[27]$.

4.1.1. Clasificación de Poblaciones normales con $\hat{\Sigma}_1 = \hat{\Sigma}_2 = \hat{\Sigma}$

Las clasificaciones basadas en poblaciones normales son más simples y permiten una mayor eficiencia. En este caso, se asume que ambas clases cuentan con funciones de densidad de probabilidad $f_1(\mathbf{x})$ y $f_2(\mathbf{x})$ que son normales o gaussianas. Estas funciones cuentan con vectores de media $\bar{\mu}_1$ y $\bar{\mu}_2$, y matrices de covarianza $\hat{\Sigma}_1$ y $\hat{\Sigma}_2[27]$.

El vector de media $\bar{\mu}$ consiste en un vector-columna cuyas entradas están compuestas por el promedio de los datos observables para cada una de las p variables

$$\bar{\mu} = \begin{bmatrix} \mu_1 \\ \mu_2 \\ \vdots \\ \mu_p \end{bmatrix} , \qquad (4.2)$$

mientras que la matriz de covarianza $\hat{\Sigma}$ es una matriz $p \times p$ cuyas entradas se obtienen a partir de la siguiente fórmula

$$\hat{\Sigma}_i = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\vec{x}_i - \bar{x}) (\vec{x}_i - \bar{x})^T , \qquad (4.3)$$

donde \bar{x} representa el vector de media correspondiente a \vec{x} .

Sin embargo, en la mayoría de casos prácticos, los vectores media y las matrices de covarianza de las poblaciones son variables desconocidas. No obstante, Wald[31] y Anderson[30] propusieron un método alternativo en el cual, en lugar de utilizar los parámetros de las poblaciones, se utilizan los parámetros de una muestra aleatoria de observaciones de cada población.

Supóngase que se tienen n_1 observaciones de múltiples variables aleatorias, pertenecientes a π_1 , y se tienen n_2 observaciones pertenecientes a π_2 , tal que satisfagan la relación $n_1 + n_2 - 2 \ge p$. Entonces, las matrices de datos de dimensión $n_i \times p$ son[27]

$$\hat{X}_{1} = \begin{bmatrix} \vec{x}_{11}^{T} \\ \vec{x}_{12}^{T} \\ \vdots \\ \vec{x}_{1n_{1}}^{T} \end{bmatrix} , \qquad (4.4)$$

$$\hat{X}_{2} = \begin{bmatrix} \vec{x}_{21}^{T} \\ \vec{x}_{22}^{T} \\ \vdots \\ \vec{x}_{2n_{2}}^{T} \end{bmatrix} .$$
(4.5)

A partir de estas matrices de data, es posible determinar los vectores de medias y matrices de covarianza de cada población

$$\bar{x}_1 = \frac{1}{n_1} \sum_{j=1}^{n_1} \vec{x}_{1j} , \qquad (4.6)$$

$$\bar{x}_2 = \frac{1}{n_2} \sum_{j=1}^{n_2} \vec{x}_{2j} , \qquad (4.7)$$

$$\hat{S}_1 = \frac{1}{n_1 - 1} \sum_{j=1}^{n_1} (\vec{x}_{1j} - \bar{x}_1) (\vec{x}_{1j} - \bar{x}_1)^T , \qquad (4.8)$$

$$\hat{S}_2 = \frac{1}{n_2 - 1} \sum_{j=1}^{n_2} (\vec{x}_{2j} - \bar{x}_2) (\vec{x}_{2j} - \bar{x}_2)^T .$$
(4.9)

Gracias a que se asume que ambas poblaciones tienen la misma matriz de covarianza Σ , las matrices de covarianza \hat{S}_1 y \hat{S}_1 se pueden agrupar para crear un único estimado, denotado por \hat{S}_{pooled} . Esta matriz se obtiene a partir del siguiente promedio ponderado

$$\hat{S}_{pooled} = \left[\frac{n_1 - 1}{(n_1 - 1)(n_2 - 1)}\right]\hat{S}_1 + \left[\frac{n_2 - 1}{(n_1 - 1)(n_2 - 1)}\right]\hat{S}_2 , \qquad (4.10)$$

siempre y cuando las matrices de data \hat{X}_1 y \hat{X}_2 contengan muestras aleatorias de las poblaciones π_1 y π_2 , respectivamente[27].

Las reglas de clasificación pueden obtenerse a partir de estas cantidades. Una medición nueva, denotada por $\vec{x_0}$, debe ser ubicada en la población π_1 si

$$(\vec{x}_1 - \vec{x}_2)^T \hat{S}_{pooled}^{-1} \vec{x}_0 - \frac{1}{2} (\vec{x}_1 - \vec{x}_2)^T \hat{S}_{pooled}^{-1} \ge Ln \left[\left(\frac{c(1|2)}{2|1} \right) \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \right] , \qquad (4.11)$$

de lo contrario, \vec{x}_0 , debe ser ubicada en la población π_2 . De esa manera, es posible ubicar la pertenencia de mediciones nuevas a partir de una muestra de aprendizaje cuyas poblaciones de pertenencia ya son conocidas[27].

4.2. El Método de Fisher

Ronald A. Fisher hizo su propia derivación del método de clasificación estadística lineal usando un acercamiento diferente. La idea de Fisher era transformar las observaciones multivariables \vec{x} en observaciones univariables, denotadas por la letra y. La gracia del método de Fisher recae en que, después de la transformación, observaciones de la población π_1 y las observaciones de π_2 estarán tan separadas como sea posible[27].

Fisher pensó en tomar una combinación lineal de observaciones multivariables \vec{x} para crear las observaciones univariables y. Esto debido a que las observaciones univariables serían más fáciles de manejar y manipular. El enfoque de Fisher no asume que las poblaciones sean normales, *pero sí asume que las matrices de covarianza de población son iguales* [27].

Una combinación lineal de \vec{x} toma los valores $y_{11}, y_{12}, ..., y_{1n_1}$ para las observaciones de la primera población, y los valores $y_{21}, y_{22}, ..., y_{2n_2}$ para las de la segunda población. La separación entre estos dos conjuntos de observaciones univariables se calcula en términos de la diferencia entre las medias (univariables) \bar{y}_1 y \bar{y}_2 , a través de la siguiente expresión[27]

$$SEP = \frac{|\bar{y}_1 - \bar{y}_2|}{s_y} , \qquad (4.12)$$

donde SEP es la separación entre las poblaciones, y s_y se define como la estimación conjunta de la varianza, y está expresada como

$$s_y^2 = \frac{\sum_{j=1}^{n_1} (y_{1j} - \bar{y}_1)^2 + \sum_{j=1}^{n_2} (y_{2j} - \bar{y}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2} .$$
(4.13)

El objetivo del método de Fisher es encontrar una combinación lineal de \vec{x} tal que la separación entre las medias y_1 y y_2 se maximice. Esta maximización se logra con la combinación lineal

$$\vec{y} = \vec{a}^T \vec{x} = (\bar{x}_1 - \bar{x}_1)^T \hat{S}_{pooled}^{-1} \vec{x} ,$$
 (4.14)

donde \vec{a} es un vector cuyas componentes son los coeficientes de la combinación lineal. El valor máximo de la separación entre poblaciones se expresa como

$$D^{2} = (\bar{x}_{1} - \bar{x}_{2})^{T} \hat{S}_{pooled}^{-1} (\bar{x}_{1} - \bar{x}_{2}) .$$
(4.15)

Lo útil del método propuesto por Fisher es que permite clasificar nuevas observaciones en las dos clases ya conocidas, a través de las siguientes reglas de ubicación.

Se
a $\vec{x_0}$ una nueva observación, entonces, definiendo las variables escalare
s y_0 ymcomo

$$y_0 = (\bar{x}_1 - \bar{x}_2)^T \hat{S}_{pooled}^{-1} \vec{x}_0$$

$$y_0 = \vec{a}^T \vec{x}_0 , \qquad (4.16)$$

$$= \frac{1}{2} (\bar{x}_1 - \bar{x}_2)^T \hat{S}_{pooled}^{-1} (\bar{x}_1 + \bar{x}_2) ,$$

$$m = \frac{1}{2}(\vec{a}^T \bar{x}_1 + \vec{a}^T \bar{x}_2) . \qquad (4.17)$$

Entonces, la regla de clasificación es:

m

- Ubicar a \vec{x}_0 en π_1 si $y_0 m \ge 0$.
- Ubicar a \vec{x}_0 en π_2 si $y_0 m < 0$.

4.2.1. El Método de Fisher para Múltiples Clases

El método de Fisher también puede extenderse a múltiples poblaciones.

Una de las ventajas de usar el método de Fisher es que no es necesario asumir que las g poblaciones distintas son multivariables y normales. Sin embargo, sí es necesario asumir que las matrices de covarianza son iguales $\hat{\Sigma}_1 = \hat{\Sigma}_2 = \dots = \hat{\Sigma}_g = \hat{\Sigma}$.

Por lo general, $\hat{\Sigma}$ y $\bar{\mu}_i$ (la media del *i*-ésimo grupo) no se conocen *a priori*, pero pueden estimarse a partir de un conjunto de *entrenamiento*, el cual consiste en un grupo de observaciones que ya han sido clasificadas correctamente.

Supóngase que el *conjunto de aprendizaje* consiste de una muestra aleatoria de tamaño n_i , perteneciente a la población π_i con i = 1, 2, ..., g. La matriz de data de

dimensión $n_i \times p$ perteneciente la población π_i , se denota como \hat{X}_i . La *j*-ésima fila de esta matriz se denota con la letra \vec{x}_{ij}^T .

Los vectores de media para cada variable se expresan como

$$\bar{x}_i = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} \vec{x}_{ij} , \qquad (4.18)$$

mientras que las matrices de covarianza \hat{S}_i , i = 1, 2, ..., g se construyen a partir de la ecuación (4.3). A continuación se define el vector-columna de dimensión $p \times 1$, denominado el *promedio general* como

$$\bar{X} = \frac{1}{g} \sum_{i=1}^{g} \bar{x}_i , \qquad (4.19)$$

el cual representa el promedio de los promedios individuales de la muestra. Después, se define una matriz de *muestra entre grupos*, denotada por la letra \hat{B}

$$\hat{B} = \sum_{i=1}^{g} (\bar{x}_i - \bar{X}) (\bar{x}_i - \bar{X})^T .$$
(4.20)

Por otro lado, la matriz de covarianza agrupada \hat{S}_{pooled} se puede realizar a partir de una matriz \hat{W} , denominada *muestra dentro de grupos*

$$\hat{W} = \sum_{i=1}^{g} (n_i - 1) \hat{S}_i = \sum_{i=1}^{g} \sum_{j=1}^{n_i} (\vec{x}_{ij} - \bar{x}_i) (\vec{x}_{ij} - \bar{x}_i)^T .$$
(4.21)

Consecuentemente,

$$\hat{S}_{pooled} = \frac{\hat{W}}{n_1 + n_2 + \dots + n_g - g} , \qquad (4.22)$$

es la estimación de $\hat{\Sigma}$.

De acuerdo con Johnson, dado que \hat{W} es el producto entre una constante y \hat{S}_{pooled} , entonces el vector de coeficientes \vec{a} que maximiza la relación[27]

$$\frac{\vec{a}^T \hat{B} \vec{a}}{\vec{a}^T \hat{S}_{pooled} \vec{a}} , \qquad (4.23)$$

también maximiza la relación

$$\frac{\vec{a}^T \hat{B} \vec{a}}{\vec{a}^T \hat{W} \vec{a}} . \tag{4.24}$$

Por lo tanto, el vector \vec{a} que optimiza estas expresiones puede representarse de manera más cómoda, a través de los autovectores $\vec{e_i}$ de la matriz $\hat{W}^{-1}\hat{B}$. Esto es debido a que si

$$\hat{W}^{-1}\hat{B}\vec{e} = \lambda\vec{e} , \qquad (4.25)$$

entonces

$$\hat{S}_{pooled}^{-1}\hat{B}\vec{e} = \lambda(n_1 + n_2 + \dots + n_g - g)\vec{e} .$$
(4.26)

4.2.2. Clasificación de Fisher a partir de los Discriminantes obtenidos

Sean $\lambda_1, \lambda_2, ..., \lambda_s > 0$ los $s \leq min(g-1, p)$ autovalores de la matriz $\hat{W}^{-1}\hat{B}$, y sean $\vec{e_1}, ..., \vec{e_s}$ sus autovectores correspondientes (escalados correctamente para satisfacer $\vec{e}^T \hat{S}_{pooled} \vec{e} = 1$). Entonces el vector de coeficientes \vec{a} que maximiza la siguiente razón

$$\frac{\vec{a}^T \hat{B} \vec{a}}{\vec{a}^T \hat{W} \vec{a}} = \frac{\vec{a}^T \left(\sum_{i=1}^g (\bar{x}_i - \bar{x}) (\bar{x}_i - \bar{x})^T \right) \vec{a}}{\vec{a}^T \left(\sum_{i=1}^g \sum_{j=1}^{n_i} (\bar{x}_{ij} - \bar{x}_i) (\bar{x}_{ij} - \bar{x}_i)^T \right) \vec{a}} , \qquad (4.27)$$

está dado por $\vec{a}_i = \vec{e}_i$.

La combinación lineal $\vec{a}_1^T \vec{x}$ se define como el primer discriminante de la muestra. La elección $\vec{a}_2 = \vec{e}_2$ produce el segundo discriminante de la muestra, denotado por $\vec{a}_2^T \vec{x}$. Continuando el proceso con los siguientes autovectores, el $k - \acute{esimo}$ discriminante de la muestra se obtiene con $\vec{a}_k^T \vec{x} = \vec{e}_k^T \vec{x}$, con $k \leq s[27]$.

Los discriminantes obtenidos por el método de Fisher pueden usarse para ubicar nuevos objetos u observaciones cuya pertenencia es desconocida, en las poblaciones previamente clasificadas. Para una nueva observación \vec{x}_0 , que desea ubicarse en una de g poblaciones, con r < s funciones discriminantes:

• En primer lugar, se deben proyectar cada uno de los discriminantes en el vector \vec{x}_0 a través del producto interno

$$y_i = \vec{a}_i^T \vec{x_0} \ . \tag{4.28}$$

• A continuación, se obtienen las entradas de la matriz de media $\hat{\bar{y}}_{kj}$.

$$\hat{\bar{y}}_{kj} = \vec{a}_j^T \bar{x}_k \ . \tag{4.29}$$

• Finalmente, para cada k=1,2,...,s,se realiza la operación

$$\sum_{j=1}^{r} (y_j - \hat{y}_{kj})^2 . \tag{4.30}$$

La observación \vec{x}_0 debe ser ubicada en aquella población para la cual la ecuación (4.30) alcanza su valor mínimo.

Este método puede ser implementado computacionalmente en diferentes lenguajes de programación, utilizando bibliotecas de álgebra lineal o de análisis discriminante lineal.

5. Metodología

5.1. Estimación de Parámetros a Utilizar

Con el objetivo de que las simulaciones arrojasen resultados que estuviesen lo más apegados a la realidad física, se inició con una investigación bibliográfica de artículos enfocados en la detección y cuantificación de nanoplásticos en matrices de sangre y agua. Esta información fue recopilada en la tabla 5.1, clasificando cada entrada según el polímero sintético, la concentración, y el radio (o rango de radios) de las partículas encontradas.

Sin embargo, los datos proporcionados por Leslie et al.[76] presentan una serie problemas al momento de intentar simular la dispersión de luz en DDSCAT.

Principalmente, el rango tan elevado de posibles radios estipulados (700 – 50,000 nm) abarca tres órdenes de magnitud distintas. En el artículo original, se menciona que la presencia de partículas de tamaño mayor a 1 μ m es improbable debido a su poca bio-disponibilidad. Sin embargo, dividir este rango en sub-secciones para posteriormente llevar a cabo las simulaciones se volvería una tarea demasiado compleja y tediosa computacionalmente.

Si bien el método de DDA puede ser aplicado a materiales de composición anisotrópica, este criterio no es aplicable al medio en el cual este material se encuentra inmerso. Considerando que la sangre está compuesta por un plasma, es posible que los resultados obtenidos por las simulaciones de DDSCAT no estén reflejando la realidad física.

Matriz	Artículo	Radio(s) (nm)
Sangre	Leslie et al. (2022)	700 - 50,000
Agua Superficial	Xu et al. (2022)	200 y 800
Aguas Negras	Xu et al. (2023)	10-1000
Agua de Mar	Vega-Herrera et al. (2022)	< 20,000

Tabla 5.1. Micro y nano plásticos medidos experimentalmente

Por lo cual, solamente se estarán realizando simulaciones en una matriz de agua.

5.2. Creación de la Distribución de Coordenadas

La versión 7.3.3 de DDSCAT cuenta con una biblioteca nativa con objetos de distintas geometrías que el usuario puede seleccionar para los propósitos que desee. En este proyecto, se utilizaron dos de las geometrías contenidas dentro de esta biblioteca nativa. Estas implementaciones, etiquetadas con los nombres *SPHERES_N* y *MLTBLOCKS*, describen las distribuciones de un conjunto arbitrario de esferas y uno de cubos, respectivamente. Ambos de composición isotrópica y homogénea[6].

5.2.1. Conjunto de N Esferas

La implementación SPHERES_N requiere que, adicional al archivo de parámetros, se cree otro archivo, en formato *.targ.* Dentro de este archivo se especifica el número de esferas, así como sus posiciones (en coordenadas euclídeas), y sus respectivos radios, los cuales pueden variar de una esfera a otra, o mantenerse uniformemente distribuidos. Estas cantidades deben colocarse en un sistema de unidades arbitrarias cuyas dimensiones en unidades físicas serán ajustadas desde el archivo de parámetros, a través del radio efectivo a_{eff} .

Es posible relacionar el radio efectivo con el radio de una esfera en el conjunto, a través de la siguiente expresión

$$a_{eff} \equiv \left(\frac{3V}{4\pi}\right)^{1/3} , \qquad (5.1)$$

$$a_{eff} \equiv \left(\frac{3N\frac{4\pi r_i^3}{3}}{4\pi}\right)^{1/3} , \qquad (5.2)$$

5.2.2. Conjunto de N Cubos

En la implementación *MLTBLOCKS*, el número y ubicaciones relativas de cada cubo se especifican en un archivo de nombre *blocks.par*. Adicionalmente, se debe

ajuster un nuevo parámetro, denotado por la letra B. El cual se define a través de la siguiente expresión

$$B = \frac{L}{d} , \qquad (5.3)$$

donde L es la longitud de un bloque cualquiera, y d es la distancia entre dipolos vecinos dentro de la red.

Dado que *d* está relacionada íntimamente con la cantidad de dipolos del objeto a irradiar, lo ideal es ajustar esta cantidad para que sea tan pequeña como lo permitan los recursos computacionales del equipo que se esté utilizando. De manera que la implementación pueda respetar el criterio de validez del método de DDA.

Una vez definidos $B ext{ y } d$, el siguiente paso es ingresar las coordenadas de cada cubo en unidades de $B \cdot d$. Los valores en unidades físicas de las posiciones y tamaños de cada cubo se especificarán en el archivo de parámetros, por medio de la variable a_{eff} . Reemplazando la fórmula para el volumen de un cubo $V = L^3$ dentro de la ecuación (5.1), se tiene que

$$a_{eff} \equiv \left(\frac{3NL_i^3}{4\pi}\right)^{1/3} ,$$

$$a_{eff} \equiv \left(\frac{3N}{4\pi}\right)^{1/3} L_i . \qquad (5.4)$$

Adicionalmente, DDSCAT permite al usuario personalizar la orientación del blanco que se desea irradiar. Esto se puede hacer al modificar tres ángulos, denotados como β , θ y ϕ , los cuales cumplen con las siguientes expresiones[6]

$$-180^{\circ} \le \beta \le 180^{\circ}$$
, (5.5)

$$0^{\circ} \le \theta \le 180^{\circ} , \qquad (5.6)$$

$$-180^{\circ} \le \phi \le 180^{\circ}$$
 . (5.7)

Es importante mencionar que ambas implementaciones requieren que las coordenadas cartesianas de cada partícula sean especificadas por el usuario[6]. Para ello, se utilizó un código especial escrito en Python, y creado por el Dr. Giovanni Ramírez. El cual hace uso de la biblioteca NumPy para generar una serie de números aleatorios dentro de un intervalo semi-abierto, a partir de una semilla que el usuario

Geometría	Dimensiones (nm)
Esferas	r = 700
	r = 500
	r = 200
	r = 100
Cubos	L = 700
	L = 500
	L = 200
	L = 100

Tabla 5.2. Categorías especificadas para las simulaciones en DDSCAT

debe seleccionar.

Estos números aleatorios fueron tabulados en tripletes, que luego se ingresaron en una serie de archivos *.targ* y *blocks.par* para ser leídos como las coordenadas cartesianas de cada esfera y cubo al momento de realizar las simulaciones de DDSCAT. Asimismo, en las implementaciones *MLTBLOCK*, se crearon tripletes aleatorios para los ángulos de orientación para el blanco.

La razón de utilizar una semilla aleatoria, así como la biblioteca NumPy, surge cuando las transformaciones de las funciones de densidad de probabilidad (a partir de las cuales se extraen las variables aleatorias de cada punto) no se realizan adecuadamente. Por lo que es necesario corregir este sesgo si se quieren tener distribuciones aleatorias que se asemejen lo más posible a la realidad.

5.3. Simulaciones en DDSCAT

Dentro de los archivos de parámetros, se seleccionaron cuatro tamaños específicos, los cuales se colocaron como los radios de las esferas, y como la longitud de un lado de los cubos, en cada uno de los grupos de simulaciones (ver Tabla 5.2).

La longitud de onda seleccionada fue constante para todas las simulaciones, restringiéndose a 650 nm. Se seleccionó esta longitud de onda en específico debido a que, por lo general, los láseres de luz roja suelen ser menos costosos que aquellos con longitudes de onda más estrechas[22].

Se seleccionó un índice de refracción real n = 1.331 para el agua donde estarían inmersas las nanopartículas de plástico. Esta información fue sacada del artículo de Hale y Querry [20].

Los polímeros sintéticos que fueron utilizados para las simulaciones fueron el

polimetilmetacrilato (PMMA), poliestireno (PS), polietileno tereftalato (PET) y policloruro de vinilo (PVC). Los índices de refracción para los cuatro polímeros fueron sacados del artículo de Zhang et al. [70]. Se seleccionaron estos cuatro materiales debido a que, en investigaciones previas, tienden a ser los polímeros más encontrados en matrices acuosas[77].

Considerando que el método utilizado por Wang et al. [46] y Liu et al. [47] solo analiza la luz que ha sido dispersada en un ángulo de 120°, se estableció esta cantidad en el archivo de parámetros como el ángulo máximo a tomar en consideración.

El estado de polarización de la luz incidente también es otro parámetro que debe tomar en cuenta. DDSCAT permite al usuario ajustar un estado de polarización lineal o circular en el archivo de parámetros. Esto se hace a través de dos vectores complejos \hat{e}_{01} y $\hat{e}_{02} = \hat{x} \times \hat{e}_{01}^*$. El vector \hat{e}_{01} especifica un estado de polarización dado por el usuario, mientras que \hat{e}_{02} representa el estado ortonormal a $\hat{e}_{01}[6]$. El tener dos estados ortonormales de polarización es necesario para que DDSCAT pueda realizar correctamente los cálculos para obtener la matriz de Mueller del objeto.

Según Wang et al., ajustando el estado de polarización incidente, es posible maximizar el grado de separación entre las distribuciones de los distintos grupos (o poblaciones) que se han medido experimentalmente (o en el caso de este proyecto, que se han simulado computacionalmente)[46].

Wang et al. [46] estudiaron cómo las variaciones en el ángulo de polarización lineal afectaba el análisis estadístico de los datos obtenidos. Se eligió una polarización lineal en lugar de una circular debido a que, en la mayoría de las aplicaciones, las polarizaciones lineal son más fáciles de recrear y controlar que las polarizaciones circulares. Se encontró que el estado óptimo para separar dos poblaciones de esferas de poliestireno de 10 μ m de radio, ocurre cuando la polarización es lineal, y en un ángulo de 153°. Liu et al., por otro lado, eligieron un ángulo de 135° para la luz incidente para detectar partículas de poliestireno y otros microplásticos de tamaños menores a 50 μ m[47].

Por conveniencia, se seleccionó el estado de polarización lineal de 135°. Esto es equivalente a representar la luz incidente mediante el siguiente vector de Stokes

$$\vec{S}_1 = \begin{bmatrix} 1\\0\\-1\\0 \end{bmatrix} , \qquad (5.8)$$

y esto significa que el vector de Stokes de la radiación dispersada es equivalente a la

ecuación (2.10). Por lo cual, los elementos de la matriz de Mueller que se calcularon fueron M_{11} , M_{21} , M_{31} , M_{41} , M_{13} , M_{23} , M_{33} , M_{43} .

Las simulaciones se hicieron en una máquina virtual con sistema operativo GNU/Linux, a la cual se le designaron 12 GB de memoria RAM, 100 GB de disco duro, y un procesador Intel Core i5, de undécima generación. Los tiempos de cómputo para cada simulación fueron asimismo tabulados para un posterior análisis de la complejidad algorítmica de DDSCAT en función de parámetros como el radio de las esferas, o de los polímeros sintéticos utilizados. Para ello se escribió el siguiente comando en la consola de Ubuntu al momento de ejecutar DDSCAT:

\$/usr/bin/time -f "%e %M %P" ../../src/ddscat

5.4. Análisis Estadístico de los Datos Obtenidos

Al terminar de correr una simulación, el código de DDSCAT crea un conjunto de archivos de salida de tipo ASCII, con los valores calculados para distintos parámetros de interés. Para este proyecto, solo se requirieron los archivos tipo *.sca*. Los cuales contenían los valores de los elementos de matriz de Mueller en función del ángulo de dispersión.

Para procesar estos datos, se creó un código en Python que extrajo los datos de la matriz de Mueller de cada simulación, y los tabuló en otro archivo .csv, desde el cual se procedió a hacer el análisis estadístico.

Con los elementos de la matriz de Mueller es posible representar el vector de Stokes de la luz dispersada, tal como lo muestra la ecuación (2.7). Por conveniencia y facilidad, se optó por utilizar el vector de Stokes normalizado \vec{s} , definido en la ecuación (2.5), en lugar del vector de Stokes normal. Esto permitió representar el estado de polarización de cada simulación realizada dentro de un espacio tridimensional (ver Figura 5.1), permitiendo una visualización más intuitiva.

El análisis estadístico por el método de Fisher fue realizado a través de un código en Python, el cual empleó la biblioteca *scikit-learn* [81]. Esta biblioteca, enfocada principalmente a tareas de *machine learning*, cuenta además con una implementación del análisis discriminante lineal. Este código fue diseñado con dos objetivos principales:

- Calcular e imprimir los distintos discriminantes lineales correspondientes a cada grupo población.
- Calcular e imprimir el grado de fiabilidad del método.


Figura 5.1. Representación gráfica de los estados de polarización obtenidos para el caso de esferas de 700 nm de polietileno tereftalato (PET). Nótese cómo cada coordenada es representada por las componentes del vector de Stokes normalizado. Fuente: Elaboración propia con datos simulados.

6. Resultados

6.1. Estados de Polarización

6.1.1. Esferas

Los resultados de las simulaciones muestran, en el caso de la implementación de N esferas, una clara distinción entre cada uno de los grupos de interés.

Los resultados de la implementación de esferas de igual radio y diferente polímero se muestran en la figura 6.1a para esferas de 100 nm. Estos datos muestran una tendencia a estar alineados en un eje dentro del espacio multivariable de polarización, con q < 0, u > 0, v < 0.

La figura 6.1b muestra los resultados para esferas de 200 nm. La tendencia a alinearse en un eje también se presentó en este grupo de simulaciones. Asimismo, los datos se ubican en un octante del espacio multivariable con q < 0, u > 0, v < 0. Sin embargo, la escala de la coordenada v aumentó por un factor de dos órdenes de magnitud. Adicionalmente, los datos parecen estar más dispersos que en el caso de esferas de 100 nm.

La figura 6.1c presenta los resultados de esferas de 500 nm. Los datos muestran una dispersión menor que en los dos casos anteriores, y la tendencia a alinearse respecto a un eje dentro del espacio multivariable es menor. Asimismo, la posición relativa de los datos obtenidos para cada polímero son diferentes respecto a los dos casos anteriores. Por ejemplo, los valores del estado normalizado v suelen tener los valores mínimos en los casos de 200 nm y 100 nm, mientras que en el caso de 500 nm, estos valores alcanzan el máximo.

La figura 6.1d presenta los datos obtenidos con esferas de 700 nm. En este caso, los datos están mucho más dispersos que en los 3 anteriores, y se encuentran en una región con q < 0, u < 0, v < 0. Tal como en los casos de esferas de 100 nm y 200 nm, los datos obtenidos con simulaciones de PMMA muestran el valor mínimo en el estado de polarización v, y la tendencia de alineación en un eje también se mantuvo. No obstante, los datos del resto de polímeros están muy agrupados entre ellos, lo



Figura 6.1. Gráficas de los estados de polarización para las diferentes simulaciones realizadas en esferas de (a) 100 nm, (b) 200 nm, (c) 500 nm, y (d) 700 nm Fuente: elaboración propia con datos simulados.

cual podría dificultar su análisis discriminante.

Por otro lado, en los casos de esferas de igual polímero y distinto radio, los datos mostraron una tendencia a organizarse en los vértices de un cuadrilátero dentro del espacio multivariable de estados polarización.

La figura 6.2a muestra los datos obtenidos en simulaciones con esferas de PET. Al igual que en los casos anteriores, los datos se concentran en una región con estados de polarización q < 0, u > 0, v < 0, y los resultados para las esferas de 700 nm están más dispersos que el resto de categorías.

La figura 6.2b muestra los datos obtenidos en simulaciones con esferas de PS. Aquí los resultados parecen estar casi en las mismas posiciones que en el caso de esferas compuestas de PET. Esto puede indicar que los resultados obtenidos con simulaciones de un mismo radio pero distinto polímero, tienden a aglomerarse en regiones más reducidas del espacio multivariable.



Figura 6.2. Gráficas de los estados de polarización para las diferentes simulaciones realizadas en esferas de (a) polietileno tereftalato (PET), (b) poliestireno (PS), (c) polimetilmetacrilato (PMMA), y (d) policloruro de vinilo (PVC). Fuente: elaboración propia con datos simulados.

La figura 6.2c muestra los datos obtenidos en simulaciones con esferas de PM-MA. En este caso, los datos estuvieron distribuidos en un polígono más irregular. En una región similar al de los casos anteriores, y con los datos de esferas de 700 nm mucho más dispersos.

La figura 6.2d muestra los datos obtenidos en simulaciones con esferas de PVC. Estos datos sí estuvieron distribuidos en un cuadrilátero como en los casos de PET y PS.

Esta tendencia de separación entre resultados de distintos grupos concuerda con los resultados obtenidos por Wang et al.[46]. No obstante, un aspecto importante a destacar es que los datos obtenidos por las simulaciones en DDSCAT no están tan dispersos en el espacio de estados de polarización, como sí lo están los datos recabados experimentalmente por Wang et al.[46]. Esta discrepancia puede deberse a dos factores importantes:

- 1. En primer lugar, las medidas experimentales tomadas por Wang et al. y posteriormente replicadas por Liu et al. fueron realizadas en una suspensión de microplásticos dentro de un beaker de laboratorio, que a su vez fue colocado dentro de una estructura con forma de dodecágono, en la cual también se vertió agua[46][47]. En contraste, las simulaciones en DDSCAT se llevaron a cabo considerando un volumen de agua dentro del cual la esfera estaría suspendida, ignorando los efectos del vidrio o del plástico de la estructura, que pudiesen crear ruido o efectos de distorsión en la polarización de la luz dispersada.
- 2. En segundo lugar está el hecho de que las esferas utilizadas por Wang et al. y Liu et al. eran esferas de 10 μ m de radio[46][47], mientras que las esferas con las cuales se realizaron las simulaciones para este proyecto eran de 100 a 700 nm. Es decir, dos órdenes de magnitud por debajo de las que se utilizaron para las medidas experimentales.

6.1.2. Cubos

Por otro lado, los datos obtenidos con la implementación de N cubos mostraron que los resultados para un determinado radio son muy similares sin importar el tipo de polímero que se utilice.

La figura 6.3 muestra los resultados para cubos de 100 nm y 200 nm de lado. Los datos muestran una separación nula, aglomerándose en una sola región del espacio multivariable. Algo que podría dificultar su separación a través del método de Fisher.

La figura 6.4, con resultados para cubos de 500 nm y 700 nm de lado, muestra resultados que, si bien no están aglomerados en una región específica, sí presentan un elevado grado de traslape entre sí.

Por otro lado, cuando se observaron los resultados de un mismo polímero, pero de distintos radios, sí hubo una diferencia clara entre los resultados de cubos con L = 100 nm y L = 200 nm. Sin embargo, para L = 500 nm y L = 700 nm, el traslape se mantuvo intacto.

Las figuras 6.5, y 6.6 presentan resultados para cubos compuestos de PET, PS, PMMA, y PVC. Los datos de las simulaciones de cubos de 700 nm y 500 nm muestran un traslape. Mientras que los datos para 100 nm y 200 nm se encuentran más separados. Dado que, como pudo verse en las cuatro gráficas anteriores, los datos



Figura 6.3. Resultados obtenidos para nano-cubos de 100 nm de lado (izquierda) y 200 nm (derecha), de distintas composiciones. Fuente: elaboración propia con datos simulados.



Figura 6.4. Resultados obtenidos para nano-cubos de 500 nm de lado (izquierda) y 700 nm (derecha) de distintas composiciones. Fuente: elaboración propia con datos simulados.



Figura 6.5. Representación gráfica de los estados de polarización obtenidos para un conjunto de cubos de polietileno tereftalato (PET) (izquierda) y poliestireno (PS) (derecha), de distintos tamaños. Fuente: elaboración propia con datos simulados.

de un mismo radio están aglomerados en una misma región, las distribuciones para un determinado radio se mantienen constantes en los cuatro casos de los polímeros que componen los cubos.

6.1.3. Varianza de los Datos Obtenidos

Con el objetivo de comprobar si existía una relación entre el tamaño de las partículas y la dispersión en las medidas, se diseñó un programa en lenguaje Python para calcular la varianza de los estados de polarización (q, u, y v) para cada grupo. Estas varianzas fueron luego graficadas en función del radio de las esferas (ver Figuras 6.7, 6.8).

Es fácil ver que existe una cierta tendencia lineal a que las medidas estén más dispersas conforme las esferas aumentan de tamaño, si bien existe una disminución en las esferas de 500 nm. Por su parte, los cubos parecen mostrar un crecimiento más logarítmico en la dispersión de los tres estados de polarización conforme L se hace más grande. Sin embargo es necesario hacer simulaciones con esferas y cubos más grandes ($L, r > 1 \mu$ m) para corroborar estas hipótesis.

6.2. Análisis Estadístico

Se corrió el *script* con la implementación del análisis discriminante lineal en Python. Se comenzó diferenciando cuatro clases de una misma morfología, mismo radio/longitud, y distinto polímero. Luego se procedió a diferenciar cuatro clases



Figura 6.6. Representación gráfica de los estados de polarización obtenidos para un conjunto de cubos de polimetilmetacrilato (PMMA) (izquierda) y policloruro de vinilo (PVC) (derecha), de distintos tamaños. Fuente: elaboración propia con datos simulados.



Figura 6.7. Gráficas de las varianzas en los estados de polarización para las diferentes simulaciones realizadas en esferas. Estos estados de polarización son (a) la polarización lineal cartesiana, (b) la polarización lineal en 45°, y (c) la polarización circular. Fuente: elaboración propia con datos simulados.



Figura 6.8. Gráficas de las varianzas en los estados de polarización lineales (a), (b) y circular (c) para las diferentes simulaciones realizadas en cubos. Fuente: elaboración propia con datos simulados.

de misma morfología y polímero, pero distinto radio/longitud. Finalmente, se diferenciaron parejas de clases de igual polímero y radio/longitud, pero de distinta morfología.

En cada caso de diferenciación, se obtuvo un conjunto de discriminantes para cada una de las clases, junto con su respectivo porcentaje de fiabilidad.

6.2.1. Diferenciación por Tipo de Polímero

Las tablas de discriminantes pueden encontrarse en el Apéndice A.

6.2.1.1. Esferas

Al separar los estados de polarización de los grupos de nano-esferas en términos del polímero sintético que las compone, el método de Fisher resultó muy eficiente en proveer los discriminantes necesarios para clasificar cada dato. Siendo el porcentaje más bajo de 93 por ciento en el caso de nano-esferas de 700 nm (ver Figura 6.1d).

6.2.1.2. Cubos

Sin embargo, para los resultados obtenidos en la implementación de N cubos, el alto grado de traslape entre datos de distintos polímero e igual radio dificultó el análisis estadístico por el método de Fisher. Con el porcentaje más alto estando apenas en el 60 % (ver Figura 6.3). Lo cual podría indicar una carencia en esta técnica de detección por dispersión para distinguir correctamente nanoplásticos de morfologías específicas como lo es el cubo.

6.2.2. Diferenciación por Tamaños

Las tablas de discriminantes pueden encontrarse en el Apéndice B.

6.2.2.1. Esferas

La diferenciación por radios de las esferas también arrojó resultados satisfactorios. Gracias a la separación entre los conjuntos de datos (ver Figuras 6.2a, 6.2b, 6.2c, y 6.2d), los cuatro casos tuvieron un porcentaje de fiabilidad del 100 por ciento

6.2.2.2. Cubos

Por otro lado, en la implementación de N cubos, hubo una mejora considerable en la efectividad del método de LDA. Esto fue debido a que el traslape entre los resultados obtenidos fue únicamente para datos de un mismo tamaño pero diferente polímero. En el caso contrario, sí existió una separación considerable, aunque no tan satisfactoria como en la implementación de N esferas. Por lo que se tuvo un porcentaje de fiabilidad máximo de 82 % (ver Figura 6.5), y un porcentaje mínimo del 75 % (ver Figura 6.6).

6.2.3. Diferenciación por Morfología: Cubos y Esferas

Las tablas de discriminantes pueden encontrarse en el Apéndice C.

Para garantizar una diferenciación efectiva en función de la morfología de las partículas, se optó por restringir el método de Fisher a únicamente dos clases. Esto hizo que el código en Python arrojara un único discriminante. Sin embargo, este discriminante puede ser utilizado sin problemas para ubicar nuevas medidas, haciendo uso de las ecuaciones (4.16) y (4.17). Es importante recalcar, no obstante, que en el análisis estadístico que se realizó, se etiquetaron los resultados de las esferas y de los cubos como *Clase 1* y *Clase 2* respectivamente.

Como era de esperarse, la fiabilidad del método de Fisher para separar esferas y cubos fue satisfactoria cuando estos tenían tamaños de entre 100 y 200 nm (ver Figuras 6.9a, 6.9b, 6.10a, 6.10b, 6.11a, 6.11b, 6.12a, y 6.12b). Esta efectividad luego se vio comprometida conforme el tamaño de las partículas aumentó. Esto muy probablemente se debió a la dispersión tan elevada que presentaron los resultados de las simulaciones en los cubos, que dificultaron el proceso de discriminación de Fisher. No obstante, el porcentaje de fiabilidad más bajo fue del 79 % (ver Figura 6.9d), por lo que se sigue considerando un resultado satisfactorio.

6.3. Complejidad Algorítmica

Los tiempos de cómputo para cada simulación fueron almacenados en un archivo de datos y luego promediados. Estos promedios luego se graficaron, para arrojar luz en la complejidad algorítmica de DDSCAT en función de dos parámetros de interés: el tamaño de las partículas, y el índice de refracción de cada polímero. Esto se hizo tomando en cuenta tanto las esferas como los cubos.



Figura 6.9. Representación gráfica para los estados de polarización obtenidos para un conjunto de nano esferas y nano cubos de polietileno tereftalato (PET) en (a) 100 nm, (b) 200 nm, (c) 500 nm, y (d) 700 nm. Fuente: elaboración propia con datos simulados.



Figura 6.10. Representación gráfica para los estados de polarización obtenidos para un conjunto de nano esferas y nano cubos de poliestireno (PS) en (a) 100 nm, (b) 200 nm, (c) 500 nm, y (d) 700 nm. Fuente: elaboración propia con datos simulados.



Figura 6.11. Representación gráfica para los estados de polarización obtenidos para un conjunto de nano esferas y nano cubos de polimetilmetacrilato (PMMA) en (a) 100 nm, (b) 200 nm, (c) 500 nm, y (d) 700 nm. Fuente: elaboración propia con datos simulados. Fuente: elaboración propia con datos simulados.



Figura 6.12. Representación gráfica para los estados de polarización obtenidos para un conjunto de nano esferas y nano cubos de policloruro de vinilo (PVC) en (a) 100 nm, (b) 200 nm, (c) 500 nm, y (d) 700 nm. Fuente: elaboración propia con datos simulados.



Figura 6.13. Gráficas del tiempo de cómputo de DDSCAT para las implementaciones de N esferas en (a) y (b), y N cubos en (c) y (d), respectivamente. El tiempo se mide en función de (a) el radio de la esfera, (b) el tamaño de un lado de un cubo, (c) y (d) el índice de refracción de los polímeros. La línea negra punteada en (a) y (b) equivalen a un minuto de tiempo de cómputo. Fuente: elaboración propia con datos simulados.

Los tiempos de cómputo parecen tener una dependencia considerable en el tamaño del blanco a irradiar, y no tanto en función del índice de refracción de la partícula (ver Figuras 6.13a, 6.13c). Esto se debe probablemente a que una esfera o cubo con dimensiones mayores requiere que DDSCAT le asigne más dipolos, para que los resultados obtenidos respeten el criterio de validez. Esto aumenta el tiempo de cómputo de una determinada simulación ya que, según Draine[1], un número elevado de dipolos aumenta la cantidad de operaciones requeridas y por tanto, el tiempo que tarda una simulación en correr.

Por otro lado, las diferencias entre los tiempos de cómputo para la implementación de esferas (Figuras 6.13a, 6.13b) y la implementación de cubos (Figuras 6.13c, 6.13d) puede explicarse con un argumento propuesto por Zubko et al. respecto a los criterios de validez del método de DDA[8].

En su artículo, Zubko et al.[8] explican que el método de DDA es ideal para simular la dispersión de la luz en partículas de geometría irregular. Sin embargo, al momento de aplicarlo en superficies suaves (*smooth* en inglés), los efectos de la superficie crean una serie de ondas estacionarias dentro de la partícula que son difíciles de reproducir en un sistema discretizado, como lo puede ser una red de dipolos puntuales.

Para contrarrestar estas irregularidades y respetar el criterio de validez, lo ideal es aumentar drásticamente el número de dipolos para que la estructura final se aproxime lo más posible a una esfera perfecta. Esto trae consigo un aumento en el tiempo de cómputo, pues son necesarios muchos más dipolos para simular correctamente la dispersión en una esfera de un determinado volumen, de los que se necesitarían para correr una simulación en un cubo de igual volumen.

CONCLUSIONES

- A través del método de aproximación de dipolos discretos, fue posible simular la dispersión de un haz de luz al irradiar una serie de nanopartículas de distintos tamaños, morfologías, y composiciones. Permitiendo obtener resultados muy apegados a la realidad física, con recursos computacionales y temporales relativamente bajos.
- 2. Los resultados obtenidos muestran que el método propuesto por Wang et al.[46] es una técnica prometedora para detectar la presencia de nanoplásticos en un medio acuoso. Así como diferenciar el tipo de polímero, el tamaño, y la morfología de las partículas con bastante exactitud.
- 3. El análisis estadístico parece apuntar a que la efectividad de este método puede variar considerablemente con ciertas geometrías específicas. La implementación de múltiples cubos arrojó resultados que no pudieron ser clasificados con tanta exactitud por el análisis de Fisher (ver Figuras 6.3 y 6.4).
- 4. Los datos obtenidos muestran una tendencia a estar más dispersos en el espacio de estados de polarización, conforme el tamaño de las partículas es aumenta (ver Figuras 6.7 y 6.8). Esto podría poner un límite en el rango de aplicabilidad de este método de detección y clasificación. Con un radio máximo, más allá del cual el método deje de tener validez.

RECOMENDACIONES

- Los resultados obtenidos en este proyecto pueden ser contrastados experimentalmente. Para ello es necesario recrear el equipo descrito en el artículo de Wang et al.[46].
- 2. A través de los los discriminantes de Fisher ubicados en los Apéndices A, B, y C, así como los vectores de media que se encuentran en el Apéndice D, es posible examinar la pertenencia de las medidas de polarización obtenidas experimentalmente. Esto puede hacerse con las ecuaciones (4.16), (4.17) y (4.30).
- 3. Un aspecto importante que no se tomó en cuenta en este proyecto, fue que los índices de refracción de los cuatro polímeros fueron sacados de una base de datos en la cual los plásticos se hallaban en perfecto estado[25]. Existe una creciente necesidad de medir las propiedades ópticas de plásticos que han sido degradados por procesos físico-químicos similares a aquellos producidos por la intemperie, tal como argumentan Bibi et al.[32].
- 4. Adicionalmente, este proyecto tampoco consideró los efectos ópticos que pudiesen presentar los plásticos con aditivos, pigmentos, o material orgánico. Compuestos que pueden afectar los estados de polarización de la luz dispersada en múltiples maneras[24].
- 5. Finalmente, en caso de contar con un equipo de mayor poder computacional, se recomienda intentar realizar simulaciones con partículas de tamaños superiores a 1 μ m, de manera que se tenga un rango más completo de radios o longitudes que puedan ser detectados y clasificados estadísticamente para usarse en detecciones *in-situ*.

BIBLIOGRAFÍA

- B. Draine. The discrete dipole approximation and its application to interstellar graphite grains. Astrophysical Journal, 333:848 - 872, 1988. doi: 10.1086/166795.
- [2] B. Draine and P. Flatau. Discrete-dipole approximation for periodic targets: theory and tests. J. Opt. Soc. Am. A, 25(11):2693 - 2703, 2008. doi: 10.1364/JO-SAA.25.002693.
- B. Draine and P. Flatau. Discrete-Dipole Approximation For Scattering Calculations. J. Opt. Soc. Am. A, 11(4):1491 1499, 1994. doi: 10.1364/JOSAA.11.001491. http://opg.optica.org/josaa/abstract.cfm? URI=josaa-11-4-1491.
- [4] P. Flatau and B. Draine. Fast near field calculations in the discrete dipole approximation for regular rectilinear grids. *Optica Publishing Group*, 20(2):1247-1252, 2012. doi: 10.1364/OE.20.001247. http://opg.optica.org/oe/abstract.cfm?URI=oe-20-2-1247.
- [5] Maxim Yurkin and Alfons Hoekstra. The discrete dipole approximation: An overview and recent developments. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 106(7):558 - 589, 2007. doi: 10.1016/j.jqsrt.2007.01.034.
- [6] B. Draine and P. Flatau. User Guide for the Discrete Dipole Approximation Code DDSCAT 7.3. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, eprint arXiv:1305.6497. doi: https://doi.org/10.48550/arXiv.1305.6497.
- B. Draine and P. Flatau. Light scattering by hexagonal columns in the discrete dipole approximation. Optica Publishing Group, 22(18):21834 21846, 2014. doi: 10.1364/OE.22.021834.http://opg.optica.org/oe/abstract.cfm?URI=oe-22-18-21834.

- [8] Evgenij Zubko and Dmitry Petrov and Yevgen Grynko and Yuriy Shkuratov and Hajime Okamoto and Karri Muinonen and Timo Nousiainen and Hiroshi Kimura and Tetsuo Yamamoto and Gorden Videen. Validity criteria of the discrete dipole approximation. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 49(8):1267 - 1279, 2010. doi: 10.1364/AO.49.001267.http: //opg.optica.org/ao/abstract.cfm?URI=ao-49-8-1267.
- [9] A. Gerard and J.M. Burch. Introduction to Matrix Methods in Optics (Dover Publication Ltd) New York, 1975.
- [10] E. Hecht. Optics. (Pearson Education) 5.^a ed. 2017.
- [11] D. Malacara. Óptica Básica (Fondo de Cultura Económica) 3.ª ed. 2015.
- [12] R. M. A. Azzam. Stokes-vector and Mueller-matrix polarimetry. Optica Publishing Group, 33(7):1396 - 1408, 2016. doi: 10.1364/JOSAA.33.001396.http: //opg.optica.org/josaa/abstract.cfm?URI=josaa-33-7-1396.
- [13] Xu, Yanghui and Ou, Qin and Wang, Xintu and Hou, Feng and Li, Peng and van der Hoek, Jan Peter and Liu, Gang. Assessing the Mass Concentration of Microplastics and Nanoplastics in Wastewater Treatment Plants by Pyrolysis Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology*, 57(8):3114 - 3123, 2023. doi: 10.1021/acs.est.2c07810.https: //doi.org/10.1021/acs.est.2c07810.
- [14] Xu, Yanghui and Ou, Qin and Jiao, Meng and Liu, Gang and van der Hoek, Jan Peter. Identification and Quantification of Nanoplastics in Surface Water and Groundwater by Pyrolysis Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology*, 56(8):4988 - 4997, 2022. doi: 10.1021/acs.est.1c07377.https://doi.org/10.1021/acs.est.1c07377.
- [15] Surette, Mark and Mitrano, Denise and Rogers, Kim. Extraction and concentration of nanoplastic particles from aqueous suspensions using functionalized magnetic nanoparticles and a magnetic flow cell. *Microplastics and Nanoplastics*, **3**, 2023. doi: 10.1186/s43591-022-00051-1.
- [16] Vega-Herrera, Albert and Llorca, Marta and Savva, Katerina and León, Víctor M. and Abad, Esteban and Farré, Marinella. Screening and Quantification of Micro(Nano)Plastics and Plastic Additives

in the Seawater of Mar Menor Lagoon. *Frontiers in Marine Science*, 2021. doi: 10.3389/fmars.2021.697424.https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmars.2021.697424.

- [17] Gustav Mie. Contributions to the Optics of Turbid Media, Particularly of Colloidal Metal solutions. Annalen der Physik, 25:377 - 445, 1908.https: //doi.org/10.1002/andp.19083300302.
- [18] Zieger, Paul and Fierz-Schmidhauser, R. and Weingartner, Ernest and Baltensperger, Urs. Effects of relative humidity on aerosol light scattering: Results from different European sites. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13:10609 -10631, 2013. doi: 10.5194/acp-13-10609-2013.
- [19] Craig F. Bohren and Eugene E. Clothiaux. Fundamentals of atmospheric radiation: an introduction with 400 problems.
- [20] George M. Hale and Marvin R. Querry. Optical Constants of Water in the 200-nm to 200-μm Wavelength Region. Appl. Opt., 12(3):555 - 563, 1973. doi: 10.1364/AO.12.000555.http://opg.optica.org/ao/abstract.cfm?URI= ao-12-3-555.
- [21] Xiaoning Zhang and Jun Qiu and Xingcan Li and Junming Zhao and Linhua Liu. Complex refractive indices measurements of polymers in visible and near-infrared bands. *Appl. Opt.*, 59(8):2337 - 2344, 2020. doi: 10.1364/AO.383831.https://opg.optica.org/ao/abstract.cfm? URI=ao-59-8-2337.
- [22] Laserglow Technologies. Browse All Lasers by Wavelength. Consultado en marzo de 2023.https://www.laserglow.com/product/wavelength/.
- [23] Carlos Mazariegos. Comunicaciones personales. Feb, 2023.
- [24] Ana Droege. Comunicaciones personales. Feb, 2023.
- [25] Plastic Ranger. The Density Of Plastics: The Complete Guide. Consultado en mayo de 2023.https://plasticranger.com/density-of-plastics/.
- [26] Geoffrey J. McLachlan. Discriminant Analysis and Statistical Pattern Recognition (Wiley) 1.^a ed. 2004. ISBN: 978-0-471-69115-0.
- [27] Johnson, Richard A. and Wichern, Dean W. Applied Multivariate Statistical Analysis (Pearson) 6.^a ed. 2007. ISBN: 978-0-13-187715-3.

- [28] Abdi, Hervé. Discriminant Correspondence Analysis. Encyclopedia of Measurement and Statistics, 2007.
- [29] GBüyüköztürk, Ş. and Çokluk-Bökeoğlu, Ö. Discriminant function analysis: Concept and application. *Egitim Arastirmalari - Eurasian Journal of Educational Research*, **33**:73 - 92, 2008. doi: 10.5194/acp-13-10609-2013.
- [30] Anderson, T.W. Applied Multivariate Statistical Analysis (Wiley) 3.^a ed. 2003. ISBN: 978-0-471-36091-9.
- [31] Abraham Wald. On a Statistical Problem Arising in the Classification of an Individual into One of Two Groups. The Annals of Mathematical Statistics, 15(2):145 - 162, 1994. doi: 10.1214/aoms/11777312805.https://doi.org/10. 1214/aoms/1177731280.
- [32] Aisha Bibi and Ali Can and Udit Pant and Gary Hardiman and Daniel Hill and Christopher Elliott and Cuong Cao. A review on state-of-the-art detection techniques for micro- and nano-plastics with prospective use in point-of-site detection. *Elsevier*, Comprehensive Analytical Chemistry, 101:143
 - 196. 2023. doi: https://doi.org/10.1016/bs.coac.2022.11.003.https://www. sciencedirect.com/science/article/pii/S0166526X22001052.
- [33] Zeynep Akdogan and Basak Guven. Microplastics in the environment: A critical review of current understanding and identification of future research needs. *Environmental Pollution*, Comprehensive Analytical Chemistry, 254:113011, 2019. doi: https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113011.https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749119302039.
- [34] Peng, Licheng and Mehmood, Tariq and Bao, Ruiqi and Wang, Zezheng and Fu, Dongdong. An Overview of Micro(Nano)Plastics in the Environment: Sampling, Identification, Risk Assessment and Control. Sustainability, 14(21):14338, 2022. doi: 10.3390/su142114338.https://www.mdpi.com/2071-1050/14/21/14338.
- [35] Huiwen Cai and Elvis Genbo Xu and Fangni Du and Ruilong Li and Jingfu Liu and Huahong Shi. Analysis of environmental nanoplastics: Progress and challenges. *Chemical Engineering Journal*, 410:128208, 2021. doi: https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128208.https://www.sciencedirect. com/science/article/pii/S1385894720343242.

- [36] Calore, Daniele and Fraticelli, Nicola. State of the Art Offshore In Situ Monitoring of Microplastic. *Microplastics*, 1(4):640 - 650, 2022. doi: 10.3390/microplastics1040044. https://www.mdpi.com/2673-8929/1/4/44.
- [37] Chamas, Ali and Moon, Hyunjin and Zheng, Jiajia and Qiu, Yang and Tabassum, Tarnuma and Jang, Jun Hee and Abu-Omar, Mahdi and Scott, Susannah L. and Suh, Sangwon. Degradation Rates of Plastics in the Environment. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 8(9):3494 3511, 2020. doi: 10.1021/acs-suschemeng.9b06635.https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06635.
- [38] Wiesinger, Helene and Wang, Zhanyun and Hellweg, Stefanie. Deep Dive into Plastic Monomers, Additives, and Processing Aids. *Environmental Science & Technology*, 55(13):9339 - 9351, 2021. doi: https://doi.org/10.1021/acs.est.1c00976.
- [39] Edward J. Carpenter and K. L. Smith. Plastics on the Sargasso Sea Surface. Science, 175(4027):1240 1241, 1972. doi: 10.1126/science.175.4027.1240. https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.175.4027.1240.
- [40] Edward J. Carpenter and K. L. Smith. Plastics on the Sargasso Sea Surface. Plastic Particles in Surface Waters of the Northwestern Atlantic. *Science*, 185(4150):491 497, 1974. doi: 10.1126/science.185.4150.491. https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.185.4150.491.
- [41] W.R.P. Bourne and M.J. Imber. Plastic pellets collected by a prion on Gough Island, central South Atlantic ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 135(1):20 -21, 1982. doi: https://doi.org/10.1016/0025-326X(82)90491-X. https://www. sciencedirect.com/science/article/pii/0025326X8290491X.
- [42] Richard C. Thompson and Ylva Olsen and Richard P. Mitchell and Anthony Davis and Steven J. Rowland and Anthony W. G. John and Daniel McGonigle and Andrea E. Russell. Lost at Sea: Where Is All the Plastic?. *Science*, **304**(5672):838 - 838, 2004. doi: 10.1126/science.1094559. https://www. science.org/doi/abs/10.1126/science.1094559.
- [43] Richard C. Thompson and Ylva Olsen and Richard P. Mitchell and Anthony Davis and Steven J. Rowland and Anthony W. G. John and Daniel McGonigle and Andrea E. Russell. Nanoplastics: From model materials to colloidal fate. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*,

57:101528, 2022. doi: https://doi.org/10.1016/j.cocis.2021.101528. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359029421001126.

- [44] Zhihao Yuan and Rajat Nag and Enda Cummins. Human health concerns regarding microplastics in the aquatic environment From marine to food systems. Science of The Total Environment, 823:153730, 2022. doi: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153730. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969722008221.
- [45] Asamoah, Benjamin O. and Salmi, Pauliina and Räty, Jukka and Ryymin, Kalle and Talvitie, Julia and Karjalainen, Anna K. and Kukkonen, Jussi V. K. and Roussey, Matthieu and Peiponen, Kai-Erik. Optical Monitoring of Microplastics Filtrated from Wastewater Sludge and Suspended in Ethanol. *Polymers*, 13(6):871, 2021. doi: 10.3390/polym13060871. http://dx.doi.org/10.3390/ polym13060871.
- [46] Yong Wang and Ran Liao and Jincai Dai and Zhidi Liu and Zhihang Xiong and Tingzhen Zhang and Huirong Chen and Hui Ma. Differentiation of suspended particles by polarized light scattering at 120°. Opt. Express, 26(17):22419 - 22431, 2018. doi: 10.1364/OE.26.022419. https://opg.optica. org/oe/abstract.cfm?URI=oe-26-17-22419.
- [47] Tong Liu and Shijun Yu and Xiaoshan Zhu and Ran Liao and Zepeng Zhuo and Yanping He and Hui Ma. In-situ Detection Method for Microplastics in Water by Polarized Light Scattering. *Frontiers in Marine Science*, 2021.
- [48] Paul, M.B., Fahrenson, C., Givelet, L. et al. Beyond microplastics investigation on health impacts of submicron and nanoplastic particles after oral uptake in vitro. *Micropl. & Nanopl.*, 2022. doi: https://doi.org/10.1186/ s43591-022-00036-0.
- [49] Gigault, J. and El Hadri, H. and Nguyen, B. and Grassl, B. and Rowenczyk, L. and Tufenkji, N. and Feng, S. and Wiesner, M. Nanoplastics are neither microplastics nor engineered nanoparticles. *MethodsX*, 8, 2021. doi: https: //doi.org/10.1016/j.mex.2021.101516.
- [50] Bermúdez, J. R. and Swarzenski, P.W. A microplastic size classification scheme aligned with universal plankton survey methods. *Nat. Nanotechnol.*, 2021. doi: https://doi.org/10.1038/s41565-021-00886-4.

- [51] Robert W. Brown and David R. Chadwick and Huadong Zang and Martine Graf and Xuejun Liu and Kai Wang and Lucy M. Greenfield and Davey L. Jones. Bioplastic (PHBV) addition to soil alters microbial community structure and negatively affects plant-microbial metabolic functioning in maize. *Journal of Hazardous Materials*, 441:129959, 2023. doi: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129959.https: //www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389422017538.
- [52] Johanna R. Rochester. Bisphenol A and human health: A review of the literature. *Reproductive Toxicology*, 42:132 - 155, 2013. doi: https://doi. org/10.1016/j.reprotox.2013.08.008. https://www.sciencedirect.com/ science/article/pii/S0890623813003456.
- [53] Tariq Mehmood and Licheng Peng. Polyethylene scaffold net and synthetic grass fragmentation: a source of microplastics in the atmosphere?. Journal of Hazardous Materials, 429:128391, 2022. doi: https://doi.org/10. 1016/j.jhazmat.2022.128391. https://www.sciencedirect.com/science/ article/pii/S0304389422001790.
- [54] B. D. Law and W. B. Bunn and T. W. Hesterberg. Solubility of Polymeric Organic Fibers and Manmade Vitreous Fibers in Gambles Solution. Inhalation Toxicology, 2(4):321 - 339, 1990. doi: 10.3109/08958379009145261. https:// doi.org/10.3109/08958379009145261.
- [55] Hassan, Muhammad Azher and Mehmood, Tariq and Lodhi, Ehtisham and Bilal, Muhammad and Dar, Afzal Ahmed and Liu, Junjie. Lockdown Amid COVID-19 Ascendancy over Ambient Particulate Matter Pollution Anomaly. International Journal of Environmental Research and Public Health, 19(20):13540, 2022. https://www.mdpi.com/1660-4601/19/20/13540.
- [56] Gabriella F. Schirinzi and Ignacio Pérez-Pomeda and Josep Sanchís and Cesare Rossini and Marinella Farré and Damià Barceló. Cytotoxic effects of commonly used nanomaterials and microplastics on cerebral and epithelial human cells. *Environmental Research*, 159:579 - 587, 2017. doi: https: //doi.org/10.1016/j.envres.2017.08.043. https://www.sciencedirect. com/science/article/pii/S0013935117310770.
- [57] von Moos, Nadia and Burkhardt-Holm, Patricia and Köhler, Angela. Uptake and Effects of Microplastics on Cells and Tissue of the Blue Mussel Mytilus

edulis L. after an Experimental Exposure. *Environmental Science & Technology*, **46**(10):11327 - 11335, 2012. doi: 10.1021/es302332. https://doi.org/10.1021/es302332w.

- [58] Greven A.C., Merk T., Karagöz F., Mohr K., Klapper M., Jovanović B., Palić D. Polycarbonate and polystyrene nanoparticles act as stressors to the innate immune system of fathead minnows (Pimephales promelas, Rafinesque 1820). *Ludwig-Maximilians-Universität München*, 2016, http://nbn-resolving.de/ urn:nbn:de:bvb:19-191517.
- [59] Jones, Alan E. and Watts, John A. and Debelak, Jacob P. and Thornton, Lisa R. and Younger, John G. and Kline, Jeffrey A. Inhibition of prostaglandin synthesis during polystyrene microsphere-induced pulmonary embolism in the rat. *American Journal of Physiology-Lung Cellular and Molecular Physiology*, 284(6):L1072 L1081, 2003. doi: 10.1152/ajplung.00283.2002. https://doi.org/10.1152/ajplung.00283.2002.
- [60] Fayuan Wang and Xueying Feng and Yingying Liu and Catharine A. Adams and Yuhuan Sun and Shuwu Zhang. Micro(nano)plastics and terrestrial plants: Up-to-date knowledge on uptake, translocation, and phytotoxicity. *Resources, Conservation and Recycling*, 185:106503, 2022. doi: https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106503. https://www. sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344922003469.
- [61] Pauly, JL and Stegmeier, SJ and Allaart, HA and Cheney, RT and Zhang, PJ and Mayer, AG and Streck, RJ. Inhaled cellulosic and plastic fibers found in human lung tissue. Cancer epidemiology, biomarkers & amp; prevention: a publication of the American Association for Cancer Research, cosponsored by the American Society of Preventive Oncology, 7(5):419 - 428, 1998. http: //europepmc.org/abstract/MED/9610792.
- [62] Joana Correia Prata. Airborne microplastics: Consequences to human health?. Environmental Research, 234:115 - 126, 2018. doi: https://doi.org/10. 1016/j.envpol.2017.11.043. https://www.sciencedirect.com/science/ article/pii/S0269749117307686.
- [63] Joana Correia Prata. Airborne microplastics: Consequences to human health?. Environmental Research, 234:115 126, 2018. doi: https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.043. https://www.

sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749117307686. @AR-TICLEDUBEY, AUTHOR=Dubey, Itishree and Khan, Sabbir and Kushwaha, Sapana, TITLE=Developmental and reproductive toxic effects of exposure to microplastics: A review of associated signaling pathways, JOURNAL=Frontiers in Toxicology, VOLUME=4, YEAR=2022, URL=https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/ftox.2022.901798, DOI=10.3389/ftox.2022.901798, ISSN=2673-3080,

- [64] George Sarau and Lasse Kling and Barbara E. Oßmann and Ann-Katrin Unger and Frank Vogler and Silke H. Christiansen. Correlative Microscopy and Spectroscopy Workflow for Microplastics. *Applied Spectroscopy*, 74(9):1155 - 1160, 2020. doi:10.1177/0003702820916250. https://doi.org/ 10.1177/0003702820916250.
- [65] Ter Halle, Alexandra and Jeanneau, Laurent and Martignac, Marion and Jardé, Emilie and Pedrono, Boris and Brach, Laurent and Gigault, Julien. Nanoplastic in the North Atlantic Subtropical Gyre. *Environmental Science & Technology*, 51(23):13689 - 13697, 2017. doi: 10.1021/acs.est.7b03667. https://doi.org/ 10.1021/acs.est.7b03667.
- [66] Mintenig, S. M. and Bäuerlein, P. S. and Koelmans, A. A. and Dekker, S. C. and van Wezel, A. P. Closing the gap between small and smaller: towards a framework to analyse nano- and microplastics in aqueous environmental samples. *Environ. Sci.: Nano*, 5:1640 1649, 2018. doi: 10.1039/C8EN00186C. http://dx.doi.org/10.1039/C8EN00186C.
- [67] Zhou, Xiao-xia and Hao, Li-teng and Wang, Huang-ying-zi and Li, Ying-jie and Liu, Jing-fu. Cloud-Point Extraction Combined with Thermal Degradation for Nanoplastic Analysis Using Pyrolysis Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, **91**(3):1785 - 1790, 2019. doi: 10.1021/acs.analchem.8b04729. https://doi.org/10.1021/acs. analchem.8b04729.
- [68] Mélanie Davranche and Caroline Lory and Corentin Le Juge and Florent Blancho and Aline Dia and Bruno Grassl and Hind El Hadri and Pierre-Yves Pascal and Julien Gigault. Nanoplastics on the coast exposed to the North Atlantic Gyre: Evidence and traceability. NanoImpact, 20:100262, 2020. doi: https: //doi.org/10.1016/j.impact.2020.100262. https://www.sciencedirect. com/science/article/pii/S2452074820300562.

- [69] Aurélie Wahl and Corentin Le Juge and Mélanie Davranche and Hind El Hadri and Bruno Grassl and Stéphanie Reynaud and Julien Gigault. Nanoplastic occurrence in a soil amended with plastic debris. *Chemosphere*, 262:127784, 2021. doi: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127784. https: //www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653520319792.
- [70] Zhang, Xiangnan and Zhang, Hong and Yu, Kai and Li, Na and Liu, Yuning and Liu, Xiangyu and Zhang, Hengnan and Yang, Bin and Wu, Wenhai and Gao, Jing and Jiang, Jie. Rapid Monitoring Approach for Microplastics Using Portable Pyrolysis-Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 92(6):4656 - 4662, 2020. doi: 10.1021/acs.analchem.0c00300. https://doi.org/10.1021/ acs.analchem.0c00300.
- [71] Wei, Qingshan and Qi, Hangfei and Luo, Wei and Tseng, Derek and Ki, So Jung and Wan, Zhe and Göröcs, Zoltán and Bentolila, Laurent A. and Wu, Ting-Ting and Sun, Ren and Ozcan, Aydogan. Fluorescent Imaging of Single Nanoparticles and Viruses on a Smart Phone. *Chemosphere*, 7(10):9147 - 9155, 2013.
- [72] Jamie Leonard and Hatice Ceylan Koydemir and Vera S. Koutnik and Derek Tseng and Aydogan Ozcan and Sanjay K Mohanty. Smartphone-enabled rapid quantification of microplastics. *Journal of Hazardous Materials Letters*, 3:100052, 2022. doi: https://doi.org/10.1016/ j.hazl.2022.100052. https://www.sciencedirect.com/science/article/ pii/S2666911022000053
- [73] Iri, Ahmet and Shahrah, Malek and Ali, Ali and Qadri, Areeb and Erdem, Talha and Ozdur, Ibrahim and Icoz, Kutay. Optical detection of microplastics in water. *Environmental Science and Pollution Research*, 28:1 - 7, 2021. doi: 10.1007/s11356-021-12358-2.
- [74] Calore, Daniele and Fraticelli, Nicola. State of the Art Offshore In Situ Monitoring of Microplastic. *Microplastics*, 1(4):640 - 650, 2021. doi: 10.3390/microplastics1040044. https://www.mdpi.com/2673-8929/1/4/44.
- [75] Asamoah, Benjamin O. and Salmi, Pauliina and Räty, Jukka and Ryymin, Kalle and Talvitie, Julia and Karjalainen, Anna K. and Kukkonen, Jussi V. K. and Roussey, Matthieu and Peiponen, Kai-Erik. Optical Monitoring of Microplastics Filtrated from Wastewater Sludge and Suspended in Ethanol.

Polymers, **13**(6), 2021. doi: 10.3390/polym13060871. https://www.mdpi.com/2073-4360/13/6/871.

- [76] Heather A. Leslie and Martin J.M. van Velzen and Sicco H. Brandsma and A. Dick Vethaak and Juan J. Garcia-Vallejo and Marja H. Lamoree. Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood. *Environment International*, 163(4):107199, 2022. doi: https://doi.org/10.1016/j. envint.2022.107199. https://www.sciencedirect.com/science/article/ pii/S0160412022001258.
- [77] GESAMP. Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment. *International Maritime Organization*, (90), 2015. doi: 10.3390/microplastics1040044. https://www.mdpi.com/2673-8929/1/4/44.
- [78] Antonio Ragusa and Alessandro Svelato and Criselda Santacroce and Piera Catalano and Valentina Notarstefano and Oliana Carnevali and Fabrizio Papa and Mauro Ciro Antonio Rongioletti and Federico Baiocco and Simonetta Draghi and Elisabetta D'Amore and Denise Rinaldo and Maria Matta and Elisabetta Giorgini. Plasticenta: First evidence of microplastics in human placenta. *Environment International*, 146106274, 2021. doi: https: //doi.org/10.1016/j.envint.2020.106274. https://www.sciencedirect. com/science/article/pii/S0160412020322297.
- [79] Ragusa, Antonio and Notarstefano, Valentina and Svelato, Alessandro and Belloni, Alessia and Gioacchini, Giorgia and Blondeel, Christine and Zucchelli, Emma and De Luca, Caterina and D'Avino, Sara and Gulotta, Alessandra and Carnevali, Oliana and Giorgini, Elisabetta. Raman Microspectroscopy Detection and Characterisation of Microplastics in Human Breastmilk. *Microplastics*, 14(2700), 2022. doi: 10.3390/polym14132700. https://www.mdpi.com/ 2073-4360/14/13/2700.
- [80] Droege, Ana L. Microplásticos en sal de la costa del pacifico guatemalteco. Centro de Investigaciones de Ingeniería CII-FIUSAC, 2021.
- [81] Scikit-Learn: machine learning in Python. https://scikit-learn.org/ stable/, Accessed: 06-2023.
- [82] Dubey, Itishree and Khan, Sabbir and Kushwaha, Sapana. Developmental and reproductive toxic effects of exposure to microplastics: A review of associated signaling pathways. *Frontiers in Toxicology*, 4 2022.

doi: 10.3389/ftox.2022.901798. https://www.frontiersin.org/articles/ 10.3389/ftox.2022.901798.

A. Discriminantes por Tipo de Polímero

A continuación se presentan las tablas con los distintos discriminantes para clasificar los grupos en función del polímero sintético que compone las nano-partículas, manteniendo fijo el radio o longitud de las mismas. La ubicación de nuevas medidas se puede llevar a cabo a través de las ecuaciones (4.28), (4.29) y (4.30).

A.1. Esferas

100 nanómetros			
Polímero	$\mathbf{Componente} \ q$	$\mathbf{Componente} u$	Componente v
PVC	391360.29035	-7507.823823	394250.77623
PMMA	6591952.25546	-34328.69068	2322081.73465
PS	-4683031.25617	31175.34155	-1952310.34663
PET	-2300281.28962	10661.17295	-764022.16424
Porcentaje de Fiabilidad: 100%			

Tabla A.1. Discriminantes para esferas de 100 nm y polímero variable

Tabla A.2. Discriminantes para esferas de 200 nm y polímero variable

200 nanómetros			
Polímero	$\mathbf{Componente} \ q$	$\mathbf{Componente} u$	Componente v
PVC	4748.65544	129300.04734	-72889.15473
PMMA	135864.57117	164057.64762	178403.97082
PS	-91694.93310	-263753.07217	-22499.08226
PET	-48918.29351	-29604.62279	-83015.73383
Porcentaje de Fiabilidad: 100 $\%$			

500 nanómetros			
Polímero	$\mathbf{Componente} \ q$	Componente u	Componente v
PVC	-14551272.64939	1293187.96852	-3309910.33341
PMMA	37224732.66596	11097189.42348	8953594.67515
PS	-4845350.20086	-8546880.39908	-1442712.11339
PET	17828109.81572	-3843496.99293	-4200972.22835
Porcentaje de Fiabilidad: 100%			

Tabla A.3. Discriminantes para esferas de 500 nm y polímero variable

Tabla A.4. Discriminantes para esferas de 700 nm y polímero variable

700 nanómetros			
Polímero	$\mathbf{Componente} \ q$	Componente u	Componente v
PVC	1410.92369	2289.24387	-711.96268
PMMA	-4931.91208	-8429.43852	1449.31045
PS	1531.60736	2704.59604	-550.05475
PET	2111.90962	3651.96629	-231.29740
Porcentaje de Fiabilidad: 93 %			

A.2. Cubos

Tabla A.5. Discriminantes para esferas de 100 nm y polímero variable

100 nanómetros					
Polímero	$\mathbf{Componente} \ q$	Componente u	Componente v		
PVC	499.99012	-817.12231	5042.86024		
PMMA	318.37691	-1225.91039	36799.08054		
PS	347.67877	242.58959	-30967.89311		
PET	-1166.04579	1800.44312	-10874.04767		
Porcentaje de Fiabilidad: 60%					
200 nanómetros					
--	-----------	------------	------------	--	--
PolímeroComponente qComponente uComponente					
PVC	-89.61885	94.31866	30.44844		
PMMA	9.65244	40.55522	-189.98647		
PS	126.51740	-172.90018	80.85316		
PET	-46.55098	38.02630	78.68488		
Porcentaje de Fiabilidad: 42%					

Tabla A.6. Discriminantes para esferas de 200 nm y polímero variable

Tabla A.7. Discriminantes para esferas de 500 nm y polímero variable

500 nanómetros						
PolímeroComponente qComponente uComponente						
PVC	-0.20910	0.03319	0.04619			
PMMA	-0.41129	2.43682	1.33212			
PS	0.59583	-1.60946	-0.92788			
PET 0.02457 -0.86056 -0.45043						
Porcentaje de Fiabilidad: 46 %						

Tabla A.8. Discriminantes para esferas de 700 nm y polímero variable

700 nanómetros						
PolímeroComponente qComponente uComponente						
PVC	0.45172	0.19144	-0.15238			
PMMA	0.01789	1.45123	0.15916			
PS	0.22117	-0.89529	0.22264			
PET -0.69079 -0.74738 -0.22943						
Porcentaje de Fiabilidad: 36 %						

B. Discriminantes por Tamaño de Partícula

A continuación se presentan las tablas con los distintos discriminantes para clasificar los grupos en función de los radios o longitudes de las nano-partículas, manteniendo fijo el polímero sintético. La ubicación de nuevas medidas se puede llevar a cabo a través de las ecuaciones (4.28), (4.29) y (4.30).

B.1. Esferas

Tabla B.1. Discriminantes para esferas de PET y radio variable

PET					
Radio (nm)Componente q Componente u Comp					
100	5513147.65398	2971615.75941	11021917.32858		
200	416652.85291	252320.10794	755630.61341		
500	-844398.82547	-470845.66002	-1604703.87826		
700 -5085401.68141 -2753090.20733 -10172844.06373					
Porcentaje de Fiabilidad: 100%					

Tabla B.2. Discriminantes para esferas de PS y radio variable

PS					
Radio (nm)	Componente v				
100	5495183.85049	3333486.42269	10758737.17262		
200	308587.02658	226503.20653	484417.39104		
500	-986944.57481	-636308.80148	-1809748.69989		
700	-5235680.76333	-3177913.94319	-10253702.02584		
Porcentaje de Fiabilidad: 100 $\%$					

PMMA						
Radio (nm)Componente q Componente u Componente u						
100	3990311.76768	5334347.87412	1608243.80667			
200	4664689.32535	6220409.47192	1865665.75408			
500	-706970.90389	-934665.00873	-280699.87731			
700 -7948030.18913 -10620092.33731 -3193209.68344						
Porcentaje de Fiabilidad: 100 %						

Tabla B.3. Discriminantes para esferas de PMMA y radio variable

Tabla B.4. Discriminantes para esferas de PVC y radio variable

PVC						
Radio (nm)Componente q Componente u Componente u						
100	3407189.09206	2167950.90997	6704535.59655			
200	497079.36956	318104.39956	920240.42262			
500	-596216.27483	-367876.02718	-1109959.73512			
700 -3308052.18680 -2118179.28234 -6514816.28405						
Porcentaje de Fiabilidad: 100%						

B.2. Cubos

Tabla B.5. Discriminantes para cubos de PET y radio variable

PET						
Tamaño (nm)Componente q Componente u Componente u						
100	4.62111	9.90712	3.85726			
200	2.86725	8.52692	3.40257			
500	-2.20297	-10.01581	-2.95827			
700 -5.28539 -8.41822 -4.30156						
Porcentaje de Fiabilidad: 77 %						

PS						
Tamaño (nm)Componente q Componente u Componente u						
100	5.59529	14.38918	5.60528			
200	200 3.50692		4.78347			
500	-4.37008	-15.66051	-5.28941			
700 -4.73213 -10.71907 -5.09934						
Porcentaje de Fiabilidad: 82 %						

Tabla B.6. Discriminantes para cubos de PS y radio variable

Tabla B.7. Discriminantes para cubos de PMMA y radio variable

PMMA						
Tamaño (nm)Componente q Componente u Componente						
100	4.00649	4.29878	2.22647			
200	2.50162	3.65476	1.68393			
500 -0.74867		-3.63373	1.05432			
700 -5.75945 -4.31981 -4.96472						
Porcentaje de Fiabilidad: 78 %						

Tabla B.8. Discriminantes para cubos de PVC y radio variable

PVC						
Tamaño (nm)Componente q Componente u Componente u						
100	3.25971	7.95953	3.38175			
200	200 2.00059		2.87835			
500	-2.43030	-8.17678	-1.85539			
700 -2.82999 -6.63759 -4.40470						
Porcentaje de Fiabilidad: 75 $\%$						

C. Discriminantes por Morfología

La siguiente es una tabla con los discriminantes lineales para clasificar los grupos en función de la morfología. Por conveniencia, el método utilizado solo tomó en cuenta dos clases. Esto hace que la ubicación de nuevas medidas se haga a través de las ecuaciones (4.16) y (4.17).

Radio (nm)	q	u	v	Fiabilidad	
PET					
100	-23890.66537	4152.41259	1237347.74144	100%	
200	-141115.61628	113417.74459	245081.90375	100%	
500	13.48498	0.68001	-1.59135	92%	
700	2.41931	2.39084	5.11175	79%	
		PS			
100	-22960.35073	5263.33419	930966.07679	100%	
200	-168111.67464	145556.35544	170789.33062	100%	
500	14.28448	-1.28891	-5.165340	95%	
700	4.49576	4.58701	5.70827	82%	
		PMMA			
100	-83636.63589	110412.68119	203729.20723	100%	
200	127685.87424	-225545.59107	1063671.25648	100%	
500	14.40227	1.81787	6.12743	88 %	
700	1.22788	10.49952	-1.67811	93%	
	PVC				
100	-215589.01242	261969.09108	878201.56585	100%	
200	-200639.08098	181321.72413	351082.43389	100%	
500	12.46687	1.72471	1.58611	91%	
700	5.25524	5.23252	7.25833	84 %	

Tabla C.1. Discriminantes para el caso de cubos y esferas

D. Vectores de Media

A continuación se presentan las tablas con los distintos vectores de media de cada uno de los grupos de simulaciones que fueron clasificados. Estas tablas son de utilidad al momento de ubicar nuevas medidas hechas *a posteriori*, cuando se desea conocer su pertenencia. Los procesos de ubicación están descritos en las secciones (4.2) y (4.2.1).

D.1. Esferas

PET			
Radio (nm)	$\mathbf{Componente} \ q$	Componente u	Componente v
100	-0.6372666115	0.7706382239	-0.0024930200
200	-0.1475570331	0.6759753409	-0.7220031746
500	-0.9713313376	-0.062482678	-0.2293952070
700	-0.4324897921	-0.234088119	-0.8706791868

Tabla D.1

Tabla D.2

PS			
Radio (nm)	Componente q	Componente u	Componente v
100	-0.6410716783	0.7675019765	-0.0032698757
200	-0.1323779002	0.6506124792	-0.7477941863
500	-0.9589902662	-0.219575990	-0.1792817260
700	-0.4404192056	-0.260921669	-0.8590024906

Tabla D.3

PMMA				
Radio (nm)Componente q Componente u Componente v				
100	-0.6230600073	0.7821734834	-0.0004078766	
200	-0.2017633992	0.7463663401	-0.6341940738	
500	-0.8641353453	0.4180034834	-0.2802384456	
700	-0.5809834812	-0.778889526	-0.234974422	

Tabla D.4

PVC				
Radio (nm)Componente q Componente u Componente				
100	-0.6329665713	0.7741736930	-0.0017261091	
200	-0.1646539948	0.7012864267	-0.6936082330	
500	-0.9577012322	0.1063666556	-0.2673315079	
700	-0.4339821114	-0.276156610	-0.8574781480	

D.2. Cubos

Tabla D.5

PET				
Radio (nm)Componente q Componente u Componente u				
100	-0.6068070996	0.7948614148	-0.0002221603	
200	-0.1475570331	0.6759753409	-0.7220031746	
500	-0.3344469745	-0.469362717	-0.0910067167	
700	-0.5591787597	-0.164639682	-0.3551227248	

Tabla I

PS			
Radio (nm)	Componente q	Componente u	Componente v
100	-0.6084659088	0.7935564207	-0.0002986793
200	-0.1323779002	0.6506124792	-0.7477941863
500	-0.2275717455	-0.617964660	-0.1519061653
700	-0.4463774501	-0.238717823	-0.3422836999

Tabla D.7

PMMA			
Radio (nm)	$ Componente \ q $	Componente u	Componente v
100	-0.6045903143	0.7965226138	-0.0000764144
200	-0.2017633992	0.7463663401	-0.6341940738
500	-0.6028273049	0.0531076676	0.11958180063
700	-0.5786035597	0.1412400781	-0.3882660342

Tabla D.8

PVC			
Radio (nm)	$\mathbf{Componente} \ q$	$\mathbf{Componente} u$	$\mathbf{Componente} \ v$
100	-0.6074611516	0.79431956719	-0.0002012715
200	-0.1646539948	0.70128642667	-0.6936082330
500	-0.4185262796	-0.3199387038	-0.0321581917
700	-0.4149103803	-0.0694347157	-0.481578516