



Casa abierta al tiempo

**Caracterización Fotoacústica
de Piel en tres etapas del
Curtido: Desencalado,
Rendido y Cromado.**

Tesis que presenta:

Fís. José Bibiano Varela Nájera

para la obtención del grado de Maestro en Física

Junio, 1997

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
División de Ciencias Básicas e Ingeniería

RESUMEN.

Se analiza la amplitud de la señal fotoacústica de muestras de piel en las etapas del curtido: desenchalado, rendido y cromado (sales de cromo) como función de la frecuencia de modulación en la configuración de celda fotoacústica abierta (OPC, por sus siglas en inglés "Open Photoacoustic Cell").

En la señal fotoacústica contribuyen esencialmente dos mecanismos: difusión térmica y efecto termoelástico. Se miden la difusividad térmica (α_s) y el coeficiente térmico de expansión lineal (α_T) de estos materiales. Para explicar la región de transición difusivo-termoelástico debemos tomar en cuenta la porosidad de las sustancias; nuestra propuesta incluye un término relacionado con esta propiedad (η).

Asimismo se mide la capacidad calorífica por unidad de volumen (ρC) y se realiza la espectroscopía fotoacústica de las muestras, en el rango visible del espectro, mostrando claramente la huella de Cr^{+3} en la piel cromada.

AGRADECIMIENTOS.

Quiero enfatizar que la realización de este trabajo no hubiera sido posible sin las enseñanzas, críticas y apoyo del Dr. Francisco Miguel Vargas Luna, que con paciencia y dedicación ayudó todo el tiempo.

Al Dr. José Luis Lucio Martínez por su constante apoyo al área de Fotoacústica.

Al Instituto de Física de la Universidad de Guanajuato y su director Dr. José Octavio Obregón Díaz, por darme todas las facilidades para el término de este trabajo.

Asimismo agradezco el apoyo del Laboratorio de Fotoacústica del Depto. de Física del Cinvestav, especialmente al Dr. Helión Vargas y al Dr. Juan José Alvarado.

Las muestras de piel fueron proporcionadas por CIATEC (Centro de Investigación y Asesoría Tecnológica en Cuero y Calzado A. C.).

DEDICATORIA.

A mi esposa Claudia que con su apoyo moral alentó mis esfuerzos cada momento.

A mis padres José y Martina, a mis hermanos y hermanas.

Índice

1	INTRODUCCIÓN.	7
2	TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS Y FOTOACÚSTICAS.	11
2.1	Antecedentes de la fotoacústica.	11
2.2	Modelo estándar de la señal fotoacústica.	12
2.3	Celda fotoacústica abierta (OPC).	16
2.3.1	Difusión térmica.	18
2.3.2	Efecto termoelástico.	20
3	PROCESO DE CURTIDO DE LA PIEL.	23
3.1	Piel.	23
3.2	Etapas precurtientes.	26
3.3	Curtido.	28
4	ARREGLO EXPERIMENTAL.	31
4.1	Introducción.	31

4.2	Descripción del experimento.	33
4.3	Adquisición de datos experimentales. .	34
5	ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.	39
5.1	Introducción.	39
5.2	Difusividad térmica (α_s), coeficiente de expansión térmica lineal (α_T) y porosidad (η).	40
5.3	Capacidad calorífica por unidad de volumen (ρC).	51
5.4	Espectroscopía Fotoacústica.	56
6	CONCLUSIONES Y PERSPECTI- VAS.	61
6.1	Conclusiones.	61
6.2	Perspectivas.	62

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN.

Una de las áreas más productivas en el campo de la física aplicada se conoce con el nombre genérico de fenómenos fototérmicos y fotoacústicos [1]. Tales fenómenos se han utilizado en la investigación de un gran número de problemas en campos como: la física, la química, la biología y la medicina.

En el presente trabajo, empleando la técnica fotoacústica, estudiamos algunas propiedades físicas como la difusividad térmica (α_s) y el coeficiente térmico de expansión lineal (α_T), en piel sometida al proceso de curtido, en particular en las etapas de desencalado, rendido y cromado (o cuero en azul); se da también un parámetro indicativo de la porosidad (η). Asimismo se obtiene la capacidad calorífica por unidad de volumen (ρC) y se realiza la espectroscopía fotoacústica de los materiales mencionados.

Cuando la piel de los animales se somete a una preparación y tratamiento adecuado para transformarla en cuero, se dice que ha sido curtido.

Las técnicas usualmente utilizadas en el estudio de la piel

en el proceso de curtido han sido de naturaleza química, su caracterización al final del proceso, en general, se realiza midiendo propiedades mecánicas, aunque también se realizan otras pruebas como permeabilidad al agua.

Los resultados de este trabajo, en su forma preliminar, nos indican que la técnica fotoacústica puede aplicarse como método alternativo para monitorear el proceso de curtido.

Cabe señalar que al tomar una muestra de piel animal, ésta es única en el sentido de que ha sido determinada por una serie de variables, tales como la raza, tipo de alimentación, región donde se crió, la edad, entre otras. Sin embargo es posible estudiar el material en forma comparativa en las distintas etapas del curtido.

La técnica fotoacústica se basa en el análisis de las pulsos acústicos, producidos por algún tipo de excitación pulsada incidente en el material bajo estudio. Al absorber la muestra este haz energético pulsado, se producen fenómenos tales como la difusión de calor, expansión térmica u otro efecto térmico, en forma también pulsada. En la mayoría de los artículos publicados [2,3,4] se resalta uno u otro fenómeno.

Este trabajo muestra que:

1. La amplitud de la señal fotoacústica de las muestras de piel nos da información tanto del proceso de difusión térmica como del efecto termoelástico.
2. Existe un rango de frecuencias en el cual el régimen difusivo y el régimen termoelástico son del mismo orden (régimen de mezcla). Dicho régimen no fué posible explicar sin tomar en cuenta una contribución que proponemos debida a la porosidad del material.

3. Son posibles de medir las capacidades caloríficas por unidad de volumen de los distintas muestras de cuero.
4. La espectroscopía fotoacústica realizada da información sobre el tipo de cromo (Cr^{+3}) ligado a la fibra del colágeno del cuero en azul.

Para el desarrollo del presente trabajo se ha organizado de la siguiente manera: En el capítulo 2 se describen las técnicas fototérmicas y fotoacústicas, así como el modelo de la generación de la señal fotoacústica en sólidos. El capítulo 3 describe el proceso de curtido de la piel. El montaje experimental utilizado se muestra en el capítulo 4 donde se describe asimismo cada uno de sus componentes. En el capítulo 5 se analizan los datos experimentales y se dan los resultados. Finalmente las conclusiones y perspectivas de este trabajo se discuten en el capítulo 6.

Capítulo 2

TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS Y FOTOACÚSTICAS.

2.1 Antecedentes de la fotoacústica.

El efecto fotoacústico fue descubierto y reportado en 1880, en un trabajo de Alexander Graham Bell sobre el fonógrafo [5]. Bell encontró que una señal acústica se produce cuando una muestra, en una celda cerrada, se ilumina con luz de intensidad periódica. Tal efecto se ha utilizado en el estudio de algunas propiedades de muestras gaseosas, líquidas y sólidas [6].

Los términos “fototérmico” y “fotoacústico” implican la generación de una respuesta de origen térmico, a partir de cualquier tipo de haz energético que incide en forma pulsada sobre la muestra en consideración. El haz energético puede ser radiación electromagnética (desde ondas de radio hasta rayos X), electrones, protones o ultrasonido entre otros. En particular en el efecto fotoacústico la respuesta

producida es una onda acústica.

El principio fundamental de las técnicas fototérmicas es el calentamiento periódico de la muestra debido a la absorción del haz energético pulsado incidente. La absorción da origen a una fuente calorífica que se difunde a través del volumen incluyendo las fronteras de éste. Tal fuente calorífica causa fluctuaciones tanto en la temperatura como en la presión de la muestra, las cuales pueden detectarse con dispositivos apropiados (para el caso fotoacústico se utiliza un micrófono).

2.2 Modelo estándar de la señal fotoacústica.

El modelo estándar, que describe la señal fotoacústica para muestras sólidas, fue propuesta por Rosencwaig y Gersho (modelo RG) [7]. Ellos determinan que el flujo periódico de calor entre la muestra y el gas, de una cámara o celda cerrada donde se encuentra el material a estudiar, es el mecanismo principal para la señal acústica. La Figura 2.1 muestra esquemáticamente la celda, ésta consiste de una muestra (s) montada en un material de respaldo (b) y dentro de una cámara llena de gas (g) (por lo general aire) llamada cámara fotoacústica, de longitud l_g ; la celda cuenta además con una ventana, transparente a la radiación modulada incidente y tiene montado un micrófono el cual detecta la señal producida.

De acuerdo al modelo RG, la variación de la presión en la cámara fotoacústica se determina por la distribución

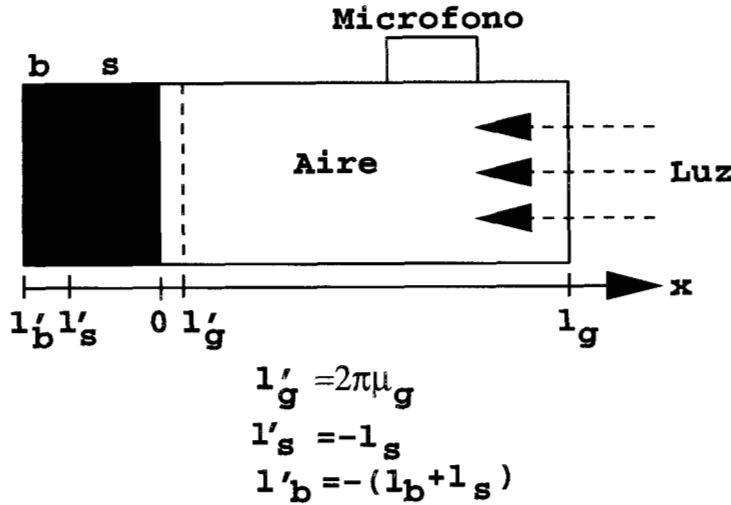


Figura 2.1 Celda fotoacústica convencional.

de la temperatura en el sistema respaldo-muestra-gas. Se considera un haz de luz, sinusoidalmente modulado a la frecuencia angular $\omega = 2\pi f$ (f es la frecuencia de modulación), con intensidad

$$I(t) = \frac{1}{2}I_o(1 + e^{i\omega t}) \quad (2.1)$$

donde I_o es el flujo de luz incidente (W/cm^2).

Se usa la absorción de este haz como fuente de calor

$$G(x, t) = \beta e^{\beta x} I(t) \quad (2.2)$$

donde β es el coeficiente de absorción óptica de la muestra

(cm^{-1}).

El sistema de ecuaciones de difusión de calor en la celda fotoacústica es:

$$\frac{\partial^2 T_s(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T_s(x, t)}{\partial t} - \frac{G(x, t)}{\kappa_s} \quad l'_s \leq x \leq 0 \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial^2 T_b(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial T_b(x, t)}{\partial t} \quad l'_b \leq x \leq l'_s \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial^2 T_g(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial T_g(x, t)}{\partial t} \quad 0 \leq x \leq l_g \approx \infty \quad (2.5)$$

donde κ_j es la conductividad térmica ($J/cmsK$) y α_j es la difusividad térmica (cm^2/s) de la muestra ($j = s$), respaldo ($j = b$) y gas ($j = g$) respectivamente.

La variación de la temperatura en el gas $T_g(x, t)$ es:

$$T_g(x, t) = \theta e^{-\sigma_g x} e^{i\omega t} \quad (2.6)$$

donde

$$\theta = \frac{\beta I_0 [(r-1)(b+1)e^{l'_s \sigma_s} - (r+1)(b-1)e^{-l'_s \sigma_s} + 2(b-r)e^{-\beta l'_s}]}{2\kappa_s (\beta^2 - \sigma^2) [(g+1)(b+1)e^{l'_s \sigma_s} - (g-1)(b-1)e^{-l'_s \sigma_s}]} \quad (2.7)$$

y $\sigma_j = (1+i)a_j$ es el coeficiente complejo de difusión

térmica, $a_j = (\omega/2\alpha_j)^{1/2}$ es el coeficiente de difusión térmica (cm^{-1}), $r = \beta/\sigma_s$, $b = \kappa_b\sigma_b/\kappa_s\sigma_s$, $g = \kappa_g\sigma_g/\kappa_s\sigma_s$, ρ_j es la densidad (g/cm^3), c_j es el calor específico (J/gK) y $\kappa_j/\rho_j c_j = \alpha_j$.

Puede observarse, de la ecuación (2.6), que las fluctuaciones de la temperatura en el gas se atenúan rápidamente con la distancia, de hecho se puede definir una longitud característica (longitud de difusión térmica) $\mu_j = 1/a_j$, que para el aire es $\mu_g \approx 0.01cm$ cuando $f \approx 100Hz$.

Así, el modelo RG argumenta que sólo la pequeña capa de aire de espesor $l'_g = 2\pi\mu_g$, adyacente a la muestra, es capaz de responder térmicamente a las variaciones de temperatura de la superficie de ésta.

El promedio espacial de la temperatura en dicha capa de gas es:

$$\bar{T}_g(t) = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} T_g(x, t) dx \quad (2.8)$$

y suponiendo que esta capa de aire se comporta como gas ideal ($PV = nRT$, donde P es la presión, V es el volumen, n es el número de moles, R es la constante de los gases y T es la temperatura.), el calentamiento periódico produce una expansión del gas, que se puede traducir en un cambio en el espesor de dicha capa de aire dado por:

$$\delta x(t) = 2\pi\mu_g \frac{\bar{T}_g(t)}{T_o}. \quad (2.9)$$

Este cambio de volumen en la película de gas adyacente actúa como un pistón para el resto de la columna de gas. Asumiendo que esta columna de gas responde

adiabáticamente (no existe gradiente de temperatura apreciable)

$$PV^\gamma = \text{constante} \quad (2.10)$$

donde γ es la razón de las capacidades caloríficas a presión y volumen constante.

La variación de presión acústica en la celda, usando la ley del gas adiabático es:

$$\delta P = \frac{\gamma P_o \theta}{l_g \sigma_g T_o} e^{i\omega t} \quad (2.11)$$

donde δP es la variación de presión, P_o y T_o son la presión y temperatura ambiente.

2.3 Celda fotoacústica abierta (OPC).

Otra configuración de la técnica fotoacústica es la llamada celda fotoacústica abierta (OPC) cuyo esquema se muestra en la Figura 2.2 y consiste en montar directamente la muestra sobre el orificio de un micrófono de electreto. El diseño típico de este tipo de micrófono [8] consiste de un diafragma de electreto metalizado (generalmente de $12\mu m$ con 50-100 nm de electrodo de metal) y una placa metálica como base, separada del diafragma por una capa de aire de $45\mu m$. El electreto y la placa base están conectados por una resistencia R . El orificio que comunica la cámara con la muestra es de $3mm$ de diámetro, y la cámara tiene un diámetro de $7mm$ por $1mm$ de espesor. Como consecuencia del calentamiento de la muestra por la absorción del

haz incidente modulado, la presión en la cámara oscila a la frecuencia de modulación, causando deflexiones en el diafragma, lo que a su vez genera un cambio de voltaje V a través de la resistencia R .

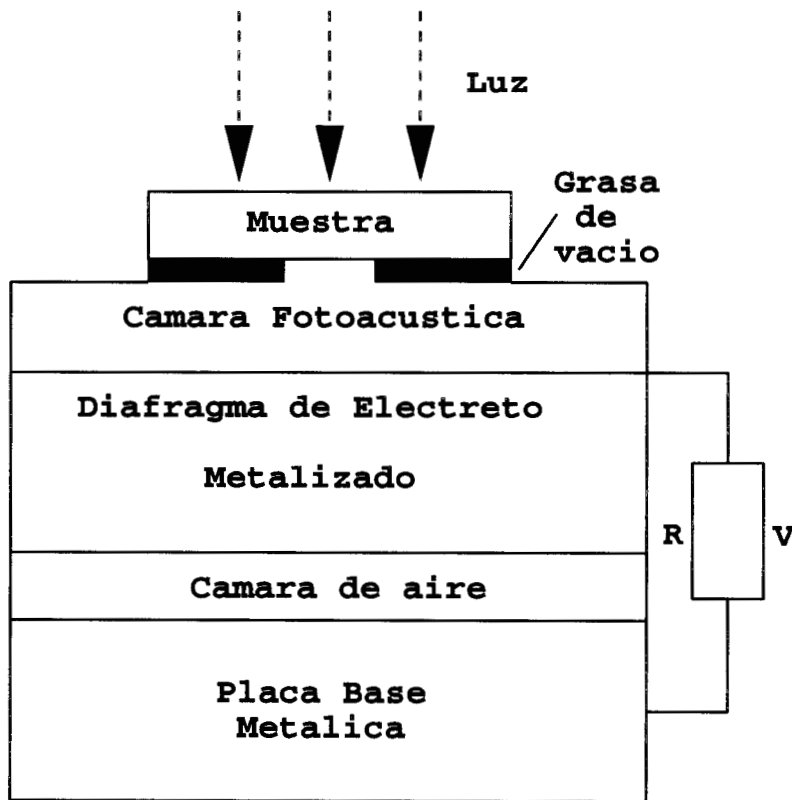


Figura 2.2 Esquema de la celda fotoacústica abierta (OPC).

El voltaje de salida del micrófono cuando el diafragma

está expuesto a una presión armónica es [8]:

$$V = V_o \frac{i\omega RC}{1 + i\omega RC} \frac{\delta P}{\gamma P_o} e^{i\omega t} \quad (2.12)$$

donde $V_o = l_b l_m \sigma_o / (l_b \epsilon + l_m \epsilon)$, $C = A \epsilon \epsilon_o / (l_m \epsilon_o + s_1 \epsilon)$ es la capacitancia del micrófono, A es el area de la placa base, ϵ y ϵ_o son constantes dieléctricas del electreto y de la capa de aire respectivamente, l_m es el espesor del electreto, el espesor de la capa de aire es $s_1 = l_b + \epsilon e^{i\omega t}$, σ_o es la densidad de carga del electreto y δP es la variación de la presión en la configuración OPC. Cabe aclarar que el término $i\omega RC / (1 + i\omega RC)$ es característico del micrófono, no es exclusivo de la configuración OPC.

2.3.1 Difusión térmica.

Para encontrar las fluctuaciones de presión en la cámara del detector OPC se usa, como en el caso de la celda cerrada, el modelo de difusión térmica RG. Además, de acuerdo con nuestras necesidades, tomamos el caso de muestra opaca a la radiación incidente. Con esto en consideración, se obtiene [2,8].

$$\delta P_{dif} = \frac{\gamma P_o I_o (\alpha_g \alpha_s)^{1/2}}{2\pi l_g T_o \kappa_s} \frac{e^{i(\omega t - \pi/2)}}{f \sinh(l_s \sigma_s)} \quad (2.13)$$

donde l_s es el espesor de la muestra y l_g es la longitud de la cámara fotoacústica de la OPC.

Resulta interesante analizar algunos casos límites de los materiales desde el punto de vista térmico; esto se hace

comparando el espesor de la muestra l_s con la longitud de difusión térmica μ_s y se tiene los siguientes casos:

1. Muestra **térmicamente delgada** ($l_s a_s \ll 1$).

En este caso, la ecuación (2.13) toma la forma:

$$\delta P_{dif} \cong B f^{-1.5} e^{i(\omega t - 3\pi/4)} \quad (2.14)$$

donde

$$B = \frac{\gamma P_o I_o \sqrt{\alpha_g} \alpha_s}{(2\pi)^{3/2} T_o l_g l_s \kappa_s} \quad (2.15)$$

Se observa que la amplitud de la señal acústica varía como $f^{-1.5}$.

2. Muestra **térmicamente gruesa** ($l_s a_s \gg 1$). En este límite la ecuación (2.13) toma la forma:

$$\delta P_{dif} \cong B' f^{-1} e^{-l_s a_s} e^{i(\omega t - \pi/2 - l_s a_s)} \quad (2.16)$$

donde

$$B' = 2\sqrt{2\pi} B \frac{l_s}{\sqrt{\alpha_s}} \quad (2.17)$$

La amplitud de la señal acústica decrece exponencialmente con la frecuencia como $f^{-1} e^{-b\sqrt{f}}$, donde $b = l_s \sqrt{\pi/\alpha_s}$.

2.3.2 Efecto termoelástico.

La vibración termoelástica, en nuestro caso, produce una contribución significativa a la señal acústica.

El efecto se produce por el gradiente de temperatura en la muestra a lo largo de la dirección de la radiación incidente z (ver Figura 2.3). Asumiendo que toda la luz es absorbida en la superficie de la muestra, el gradiente de temperatura es [2,9]:

$$T_s(z) = \frac{I_o}{\kappa_s} \frac{\cosh[(z - l_s/2)\sigma_s]}{\sigma_s \sinh(l_s\sigma_s)} e^{i\omega t} \quad (2.18)$$

La vibración termoelástica de la muestra en la dirección z debido al gradiente de la temperatura es [9]:

$$u_z(r, z) = \alpha_T \frac{6(R^2 - r^2)}{l_s^3} M_T \quad (2.19)$$

donde α_T es el **coeficiente de expansión térmica lineal** (K^{-1}), R es el radio del orificio que comunica a la cámara fotoacústica con la muestra, r es la variable radial de la muestra, además el término M_T está dado por:

$$M_T = \int_{-l_s/2}^{l_s/2} z T_s(z, t) dz \quad (2.20)$$

Así, la variación de la presión en la cámara fotoacústica abierta debido al efecto termoelástico es [9]:

$$\delta P_{ter} = D\alpha_T \frac{\cosh(l_s\sigma_s) - (l_s\sigma_s/2) \sinh(l_s\sigma_s) - 1}{\sigma_s^3 \sinh(x)} e^{i\omega t} \quad (2.21)$$

donde

$$D = \frac{3R'^4 \gamma P_o I_o}{R^2 l_g l_s^3 \kappa_s} \quad (2.22)$$

y R' es el radio de la muestra.

De forma similar, pueden determinarse los casos límites:

1. Muestra **térmicamente delgada** ($l_s a_s \ll 1$). En este caso la ecuación (2.21) tiene como límite:

$$\delta P_{ter} \cong \alpha_T \frac{D l_s^3}{24} e^{i(\omega t + \pi)} \quad (2.23)$$

Esto es, la amplitud de la señal fotoacústica aparece independiente de la frecuencia de modulación f .

2. Muestra **térmicamente gruesa** ($l_s a_s \gg 1$). Para este caso la ecuación (2.21) toma la forma:

$$\delta P_{ter} \cong \alpha_T \frac{D l_s \alpha_s}{4\pi} f^{-1} e^{i(\omega t + \pi/2)} \quad (2.24)$$

En este límite de altas frecuencias, la amplitud de la señal acústica varía como f^{-1} .

Para nuestro caso, estudio del cuero, el análisis de la señal en la OPC debe incluir tanto la **difusión térmica** como el **efecto termoelástico**[2]:

$$P = \delta P_{dif} + \delta P_{ter}. \quad (2.25)$$

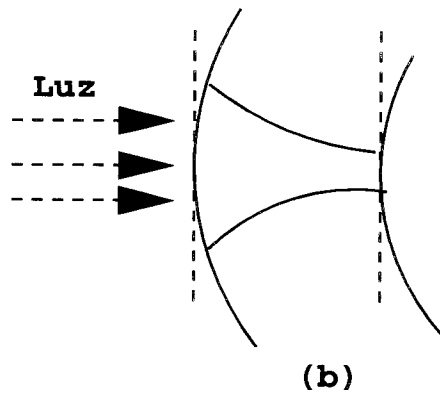
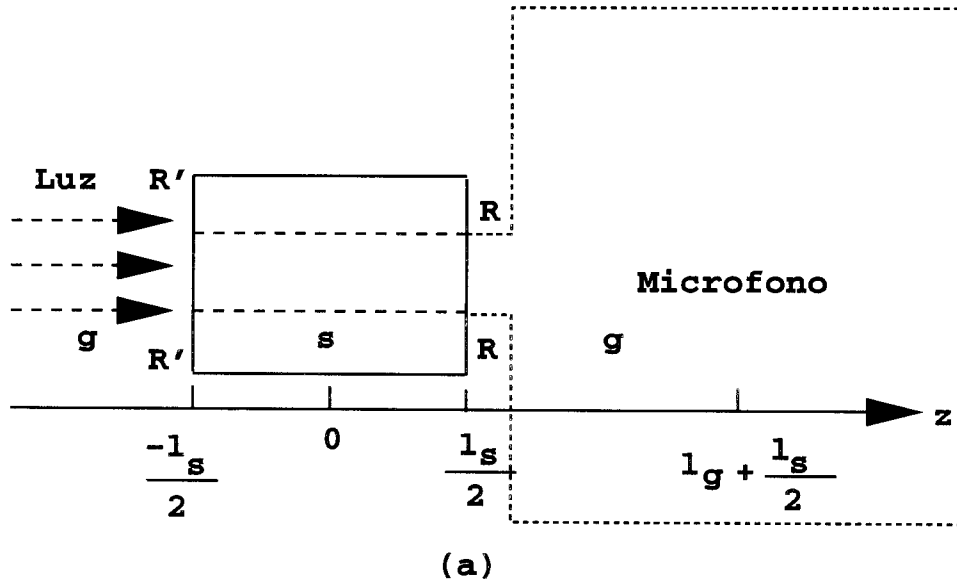


Figura 2.3 (a) Geometría de la celda fotoacústica abierta OPC. (b) Combamiento termoelástico. R' y R son los radios de la muestra y del orificio del micrófono respectivamente.

Capítulo 3

PROCESO DE CURTIDO DE LA PIEL.

3.1 Piel.

La membrana externa que cubre el cuerpo de los animales es una sustancia sumamente heterogénea. Algunas de sus funciones son: regular la temperatura del cuerpo, eliminar sustancias de desecho, proteger al cuerpo de la entrada de agentes extraños y alojar órganos sensoriales. A groso modo, la composición química de una piel vacuna estándar es [10,11]:

1. Agua	64%
2. Proteinas	33%
3. Grasas	2.0%
4. Sustancias minerales	0.5%
5. Otras sustancias	0.5%

Aproximadamente un 20% del agua se encuentra combinada con las proteínas y el resto se encuentra en forma libre.

En cuanto a proteínas, el 94 – 95% es colágeno, 1% elastina, 1-2% queratina y el resto lo conforman proteínas no fibrosas tales como la melanina.

Los estratos principales que conforman a la piel animal son:

1. Epidermis: Comprende el 1% del espesor total de la piel y consiste de varias membranas las cuales se eliminan en el proceso de curtido.
2. Dermis: Toma el 84% del espesor total de la piel, es la parte aprovechable en el proceso de curtido ya que está formada principalmente por fibras de colágeno.
3. Tejido subcutáneo: Cubre el 15% del espesor total de la piel, está formada principalmente de grasas, y se elimina en el proceso de curtido.

Como ya se mencionó, las características de la piel dependen de un sinúmero de variantes, como la crianza, raza, región donde se desarrolló, tipo de clima y otros. Además la piel tiene características propias dependiendo de la parte del cuerpo del animal que conforma.

El proceso de curtido, en términos generales, es un proceso de estabilización química y física de la piel animal para su uso comercial. Comienza desde el desolle del animal en el rastro, donde se obtiene la piel en bruto (con restos de sangre, carne, grasa, pelo etc.), se trata con sal o se refrigera para su conservación mientras espera ser procesado.

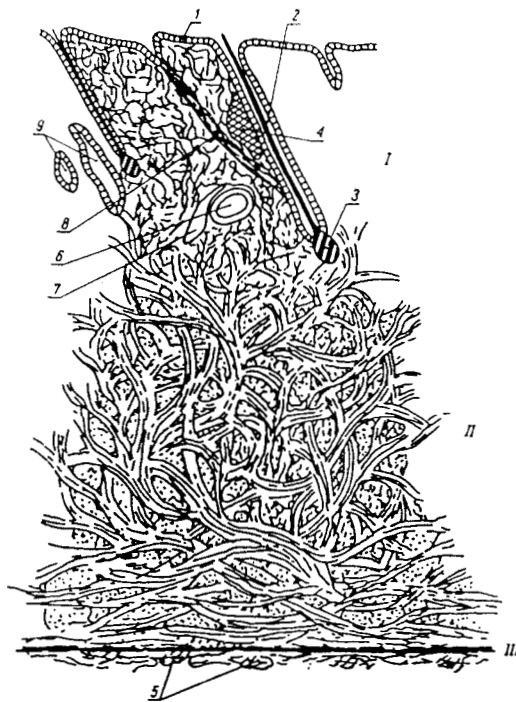


Figura 3.1 Sección transversal de la piel animal. I-Capa granulosa, II-Dermis, III-Tejido subcutáneo. 1-Epidermis, 2-Folículo del pelo, 3-Raíz del pelo, 4-Glándula sebácea, 5-Grasa, 6-Arteria, 7-Vena, 8-Músculo del cuero cabelludo, 9-Glándulas sudoríparas.

3.2 Etapas precurtientes.

En el proceso de precurtido se eliminan, por medio de tratamientos químicos, todas aquellas sustancias que no son útiles al curtido (carne, grasa, pelo, nervios, etc.), dejando solamente las fibras de colágeno (proteínas) que luego se tratan con algún tipo de curtiembre (en este caso con sales de cromo) para hacerlos imperecederos a la humedad, temperatura y tiempo.

En esta parte, pueden diferenciarse varias actividades:

1. Limpieza: De sustancias ajenas a la piel.
2. Conservación: Que puede llevarse a cabo por medio de secado, salado o por refrigeración.
3. Ribera: En esta parte se eliminan materiales y elementos no aprovechables en el curtido y la manera de hacerlo es mediante:
 - Remojo: Se limpia (de sustancias de conservación) y se hidrata.
 - Pelambre, calero y descarnado: Por medio de un tratamiento alcalino, se eliminan pelo, epidermis, tejido subcutáneo y se produce un aflojamiento de la estructura fibrosa del colágeno por hinchamiento. La cal se combina con la piel mediante un enlace salino con los grupos carboxílicos del colágeno y también se encuentra en los líquidos que ocupan los espacios interfibrilares.
 - **Desencalado:** El proceso de desencalado es la operación que sirve para eliminar la cal y produc-

tos alcalinos del interior de la piel y por lo tanto de la eliminación del hinchamiento del colágeno.

Para eliminar la cal, se realizan lavados previos al desencalado, con lo que se elimina la cal que está depositada sobre las fibras y la disuelta en los líquidos interfibrilares. La cal combinada con los grupos carboxílicos del colágeno se elimina con el empleo de ácidos o bien sales amónicas. Es conveniente usar un agente desencalante que, al combinarse con los productos alcalinos de la piel, dé productos solubles en agua, ya que de esta manera se podran eliminar por simple lavado.

- **Rendido:** El objeto del rendido es lograr, por medio de enzimas proteolíticas, un aflojamiento de la estructura del colágeno. El efecto principal del rendido tiene lugar sobre la estructura fibrosa de la piel.
- **Piquelado:** Antes que la piel se someta a la operación de curtido, es necesario que pase por el piquelado, el cual es un proceso que puede considerarse como un complemento del desencalado e interrupción definitiva del efecto enzimático del rendido.

En la operación del piquelado se trata la piel rendida con productos ácidos (solución de cloruro sódico y ácido sulfúrico) para bajar el pH hasta un valor de 3.0-3.5.

Para ver la importancia que tiene este proceso, si la piel no estuviera piquelada, el pH elevado provo-

caría que las sales del agente curtiente adquirieran una elevada basicidad, reaccionando rápidamente con las fibras del colágeno, produciendo de esta manera una sobrecurtición en las capas externas, dificultando la difusión del curtiente a capas más internas de la piel.

3.3 Curtido.

Uno de los métodos para curtir piel utiliza productos inorgánicos, como las sales de cromo. Para que estas sales tengan capacidad curtiente, es necesario que el pH sea el adecuado para que puedan penetrar en el colágeno. Una vez que el cromo penetra en la piel éste se basicifica con bicarbonato de sodio para incrementar su pH y así reaccionar con la fibra.

Una de las ventajas que se obtiene al curtir con cromo es que, además de ser rápido y de bajo costo, las fibras quedan muy estables, resistiendo al ataque de microbios y temperaturas de 100°C o hasta 130°C . Cuando se sobrepasan estas temperaturas se desnaturaliza la fibra; esto es, el colágeno se gelatiniza.

Otras de las características a subrayar, de las pieles curtidas al cromo, es que en su interior poseen un gran número de espacios, en forma de canales microscópicos, localizados entre las fibras curtidas. Estos poros permiten que el aire y el vapor de agua puedan pasar con relativa facilidad, propiedad que se denomina permeabilidad.

Las sales curtientes de cromo tienen valencia +3 y +6,

son solubles en ácidos, por lo que pueden formar hidróxidos de cromo y así reaccionar con materiales orgánicos. Puesto que el colágeno contiene diversos grupos funcionales como los grupos hidroxilos, amino y carboxilo, reacciona con las sales de cromo para dar consistencia de cuero.

Capítulo 4

ARREGLO EXPERIMENTAL.

4.1 Introducción.

En la medición de las propiedades de difusividad térmica (α_s) y coeficiente de expansión térmica lineal (α_T) de las muestras, se ha empleado el arreglo experimental mostrado en la Figura 4.1. Para el caso de la capacidad calorífica por unidad de volumen (ρC), se ha usado el arreglo experimental que se muestra en la Figura 4.2 y el correspondiente para la obtención de la espectroscopía fotoacústica se muestra en la Figura 4.3.

Es importante aclarar que los resultados obtenidos de la capacidad calorífica por unidad de volumen (ρC) no fueron realizados por métodos fotoacústicos, sin embargo su medición es importante para un estudio completo de las propiedades térmicas de la piel en proceso de curtido.

Básicamente los elementos que muestra la Figura 4.1 son:

1. Una celda fotoacústica abierta (OPC).

2. Una fuente: Laser de argón ($100mW$).
3. Un cortador óptico.
4. Un amplificador Lock-In.
5. Una PC para la toma de datos.

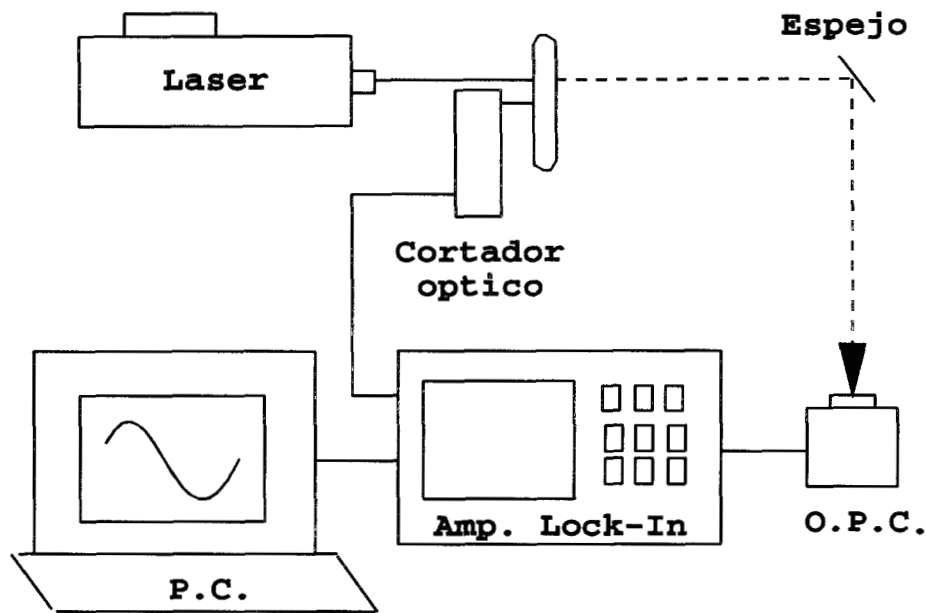


Figura 4.1 Montaje experimental utilizado para la medición de las propiedades térmicas (α_s) y (α_T).

El laser tiene una potencia de $100mW$ y emite en la región del visible produciendo nueve líneas de longitudes de onda en el rango azul-verde ($457 - 514nm$).

El cortador óptico se usa para producir una modulación en el tiempo, de la intensidad de la luz, como una onda

cuadrada que expresada en serie de Fourier es:

$$I(t) = I_o(\sin \omega t + \frac{1}{3} \sin 3\omega t + \dots) \quad (4.1)$$

El amplificador Lock-In mide señales de voltaje A.C. muy pequeñas (la amplitud de la señal fotoacústica es del orden de mV o μV) y la señal es tomada en función de la frecuencia con que se modula el haz (del cortador óptico) y que será la frecuencia de referencia que requiere el Lock-In; esto es, como en el experimento se trabaja a una frecuencia fija, el Lock-In detecta la señal que está relacionada con dicha frecuencia.

4.2 Descripción del experimento.

Sobre el micrófono OPC se coloca, con grasa de vacío, la muestra a estudiar, en nuestro caso piel seca desencalada, rendida y cromada. Como las muestras desencalada y rendida son translúcidas al haz del laser, se colocó una lámina de aluminio de $17\mu m$ con una delgada capa de pintura negra. En el caso de la muestra cromada (opaca al haz del laser), también usamos la capa de aluminio y la pintura a fin de tener las mismas condiciones de medición. Cabe señalar que en esta configuración la capa de pintura actúa sólo como superficie absorbente de energía calorífica, difundándose a través del aluminio; como el aluminio se comporta térmicamente delgado (hasta $92.7kHz$) y las muestras son térmicamente gruesas, el comportamiento de la señal está dominada por las características de la muestra y no del aluminio.

Para la medición de ρC , la Figura 4.2 muestra un dispositivo en el que se ha hecho un vacío de aproximadamente 1 mtor ; cuenta además con un soporte (aislante térmico) que sostiene la muestra, cuya temperatura es monitoreada por medio de un termopar. A través de la ventana de vidrio se hace incidir un haz de luz sobre la muestra, la absorción de dicho haz provoca un aumento de su temperatura, hasta que es compensado por la pérdida de calor por radiación de cuerpo negro. El Lock-In monitorea la temperatura en función del tiempo. Los datos se almacenan en la PC para su análisis. La teoría asociada a este experimento se explica en la sección 5.3

Para la espectroscopía fotoacústica la Figura 4.3 muestra una lámpara de xenón, un arreglo de lentes para enfocar, un monocromador, un cortador óptico, una OPC, un amplificador Lock-In y una PC para la toma de datos. En este caso el Lock-In monitorea la amplitud de la señal fotoacústica (que es directamente proporcional a la intensidad de la radiación) contra la longitud de onda del haz incidente. La lámpara de xenón tiene una potencia hasta de 1000W ; el monocromador recibe luz blanca de la lámpara y la descompone por difracción en longitudes de onda (colores) las cuales golpean la muestra y pueden o no ser absorbidos dependiendo de la naturaleza de la sustancia en estudio.

4.3 Adquisición de datos experimentales.

En la interfase y obtención de los datos experimentales hemos empleado el paquete LABView y los análisis se rea-

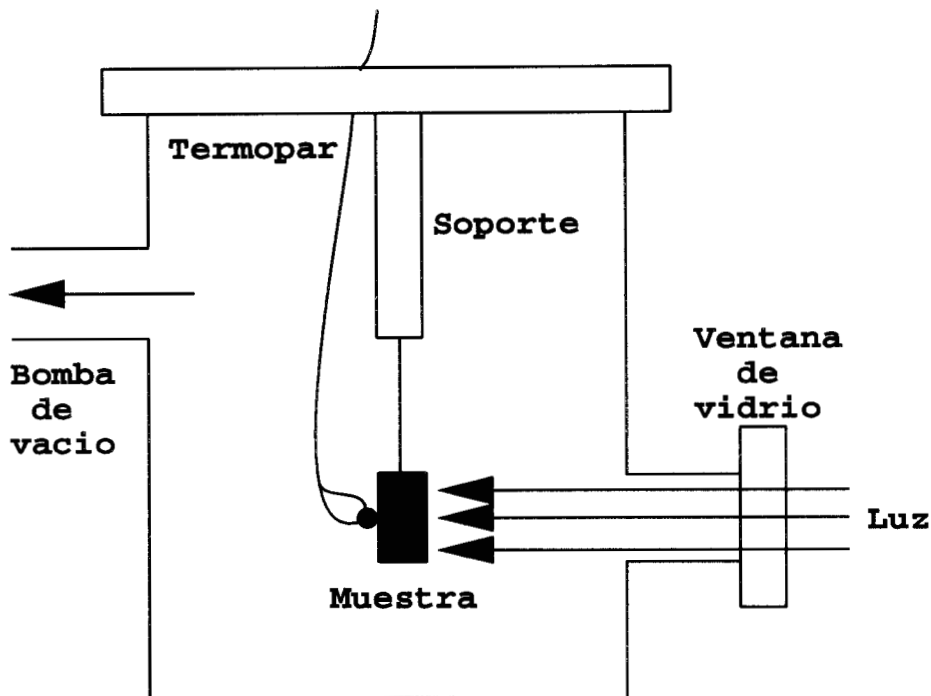


Figura 4.2 Montaje experimental utilizado para la medición de la capacidad calorífica por unidad de volumen (ρC).

lizaron usando el paquete público GNUPLOT.

Una característica esencial del trabajo experimental consiste en la existencia de las incertidumbres (o errores) en la realización de las mediciones [12,13] tanto de los dispositivos utilizados como del observador. Un ejemplo de lo anterior se muestra en la Figura 4.4, en la que se grafica el error de la frecuencia del cortador óptico, lo que nos da esencialmente el rango de su estabilidad. Los errores en la determinación de la frecuencia se propagan, de manera conocida a la amplitud (que depende de la frecuencia).

De igual manera, el micrófono no tiene una respuesta

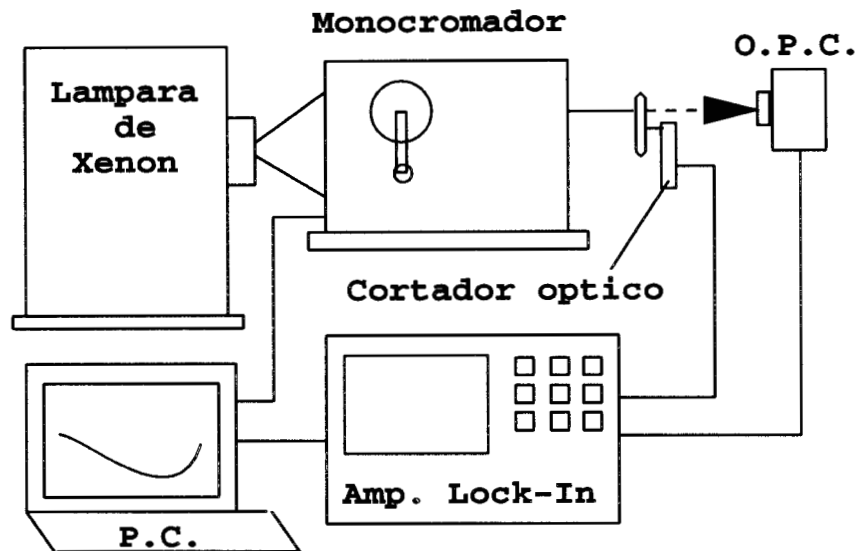


Figura 4.3 Montaje experimental utilizado para la obtención de la espectroscopía fotoacústica.

lineal a frecuencias cercanas a cero, por lo que se calibró utilizando una muestra de aluminio de $17\mu m$ de espesor, que es un material térmicamente delgado hasta cerca de $92.7kHz$. Una gráfica log-log de la amplitud de la señal fotoacústica contra la frecuencia de modulación, para una muestra térmicamente delgada, es una recta con pendiente $m = -1.5$. Los datos muestran que a frecuencias $\geq 150Hz$ este es el caso y sabemos entonces que allí la respuesta del micrófono es lineal. Como el comportamiento $f^{-1.5}$ es válido a bajas frecuencias, esta recta se extrapola y así se obtiene

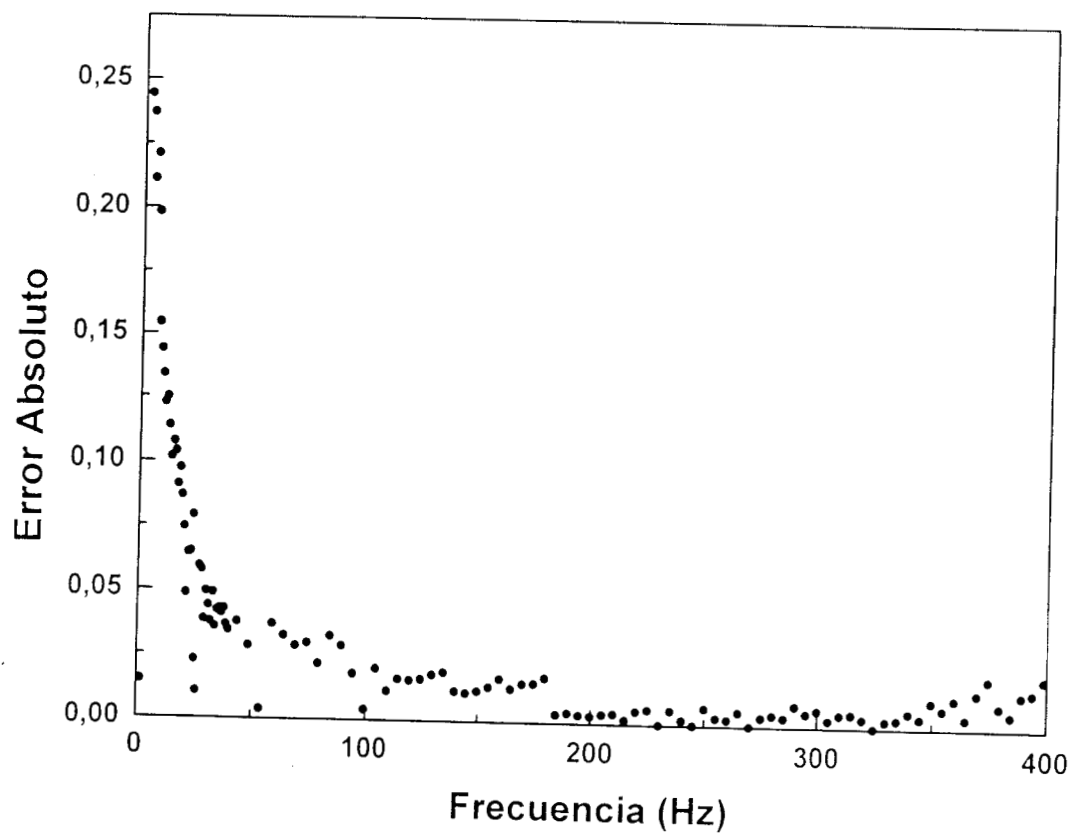


Figura 4.4 Error absoluto en la frecuencia del cortador óptico.

una corrección a la respuesta no lineal del micrófono a bajas frecuencias.

También en la medición del espesor de las muestras se tiene un error del orden de $\pm 10\mu m$ que se tomó en cuenta para el análisis.

En nuestro análisis hemos considerado los errores que provienen tanto de la frecuencia (Δf) como del espesor de las muestras (Δl_s)

$$\Delta P(f, l_s) = \frac{\partial P(f, l_s)}{\partial f} \Delta f + \frac{\partial P(f, l_s)}{\partial l_s} \Delta l_s \quad (4.2)$$

donde $\Delta P(f, l_s)$ es la incertidumbre de la presión $P(f, l_s)$.

Desafortunadamente en el experimento (que dura aproximadamente 15 minutos en promedio) no contamos con medidores precisos de temperatura y presión ambiente, así que suponemos $T_o \approx 300^\circ K$ y $P_o \approx 1 atm$ constantes.

Las muestras de cuero fueron proporcionadas por CIATEC (Centro de Investigación y Asesoría Tecnológica en Cuero y Calzado), procesadas con el método tradicional usado en la región (descrito en capítulos anteriores). En general las muestras se toman de la parte de la culata (lomo, parte cercana a la cola). Además las muestras fueron deshidratadas al sol y rebajadas por métodos mecánicos hasta su espesor final(desencalado $l_s = 0.025cm$, rendido $l_s = 0.033cm$ y cromado $l_s = 0.027cm$) y con una forma circular de aproximadamente $0.7cm$ de diámetro.

Capítulo 5

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

5.1 Introducción.

En este capítulo presentamos los resultados experimentales de las muestras de piel desescalada, rendida y cromada. Para obtener algunos parámetros térmicos analizamos el comportamiento de la señal fotoacústica como función de la frecuencia de modulación de la luz y se analizan los resultados experimentales correspondientes a la capacidad calorífica por unidad de volumen. Asimismo se discuten los resultados de la espectroscopía fotoacústica realizada a las muestras.

Para este análisis se emplea la expresión (2.25), la cual se ajusta a los datos experimentales obtenidos. Una simulación de esta expresión se muestra en las Figura 5.1 y 5.2, las cuales muestran gráficos para diferentes valores de α_s y α_T respectivamente. Por otro lado, en la Figura 5.2 puede apre-

ciarse que existe una región importante donde el régimen difusivo no es afectado apreciablemente por el parámetro termoelástico; esto es, aún cuando en todo el rango de frecuencias existen tanto una como otra contribución, se tiene una región o régimen donde la contribución difusiva de la señal es mucho mayor (por lo general a bajas frecuencias) y otra donde la contribución termoelástica domina (altas frecuencias).

5.2 Difusividad térmica (α_s), coeficiente de expansión térmica lineal (α_T) y porosidad (η).

En esta sección presentamos el análisis de los datos experimentales obtenidos para las muestras de cuero.

La Figura 5.3 muestra los datos experimentales para cuero desenchalado. La curva continua es el ajuste de la expresión (2.25); puede observarse que la parte difusiva y termoelástica se han reproducido razonablemente bien, sin embargo el ajuste no es bueno en la región donde compiten ambas contribuciones (régimen de mezcla). Como ya se mencionó, nosotros proponemos que esta diferencia proviene del hecho que las muestras tienen un grado de porosidad.

La difusión periódica de calor, desde la capa de aluminio hasta la cámara fotoacústica de la OPC, pasando por la muestra de cuero, se lleva a cabo, tanto, a través de las fibras de colágeno como a través de los espacios vacíos (poros) de la muestra. En una primera aproximación, suponemos que los poros son uniformes y que atraviesan el material

5.2. Difusividad térmica (α_s), coeficiente de expansión térmica lineal (α_T) y porosidad (η).41

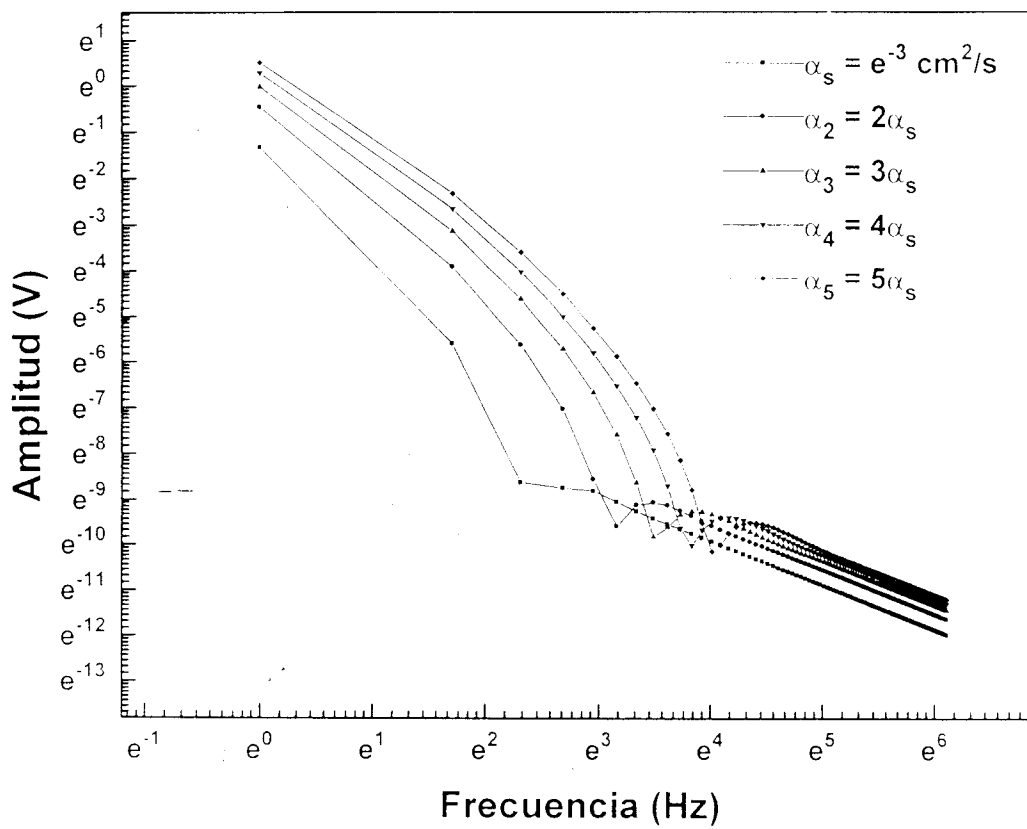


Figura 5.1 Simulación de la ecuación (2.25) para diferentes valores de α_s .

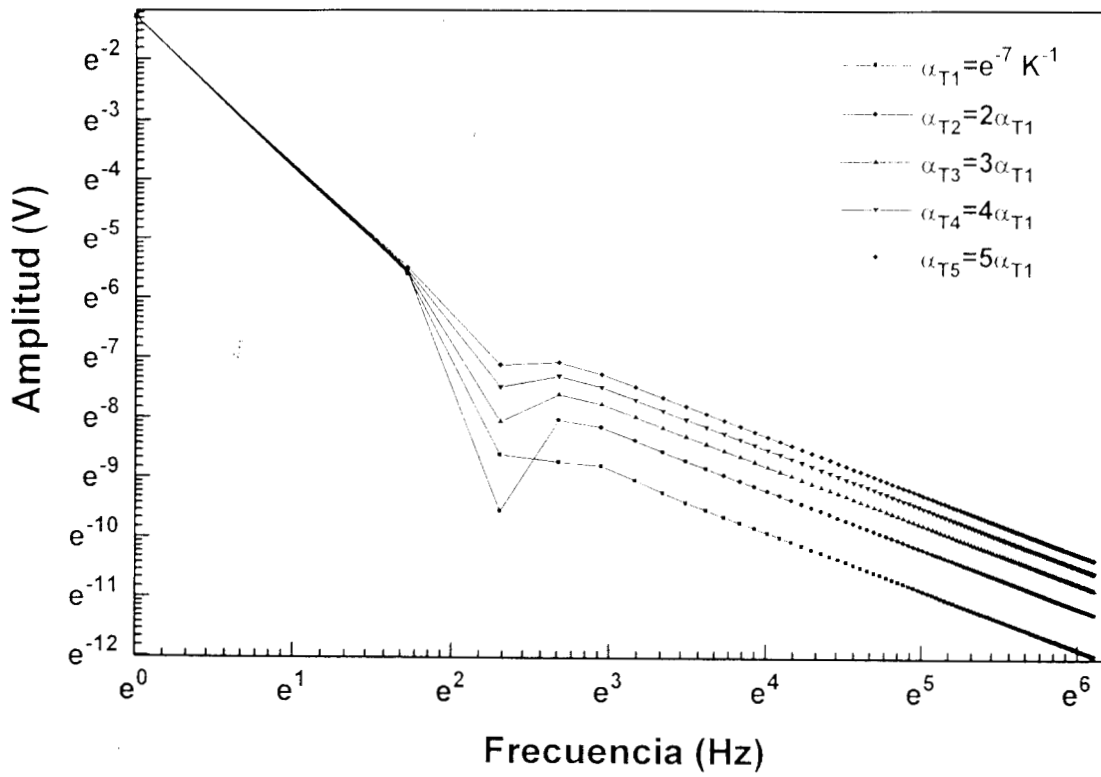


Figura 5.2 Simulación de la ecuación (2.25) para diferentes valores de α_T .

en forma recta hacia la cámara de gas (ver Figura 5.4), la señal fotoacústica en este caso será la suma directa de dos señales, una debida al sistema aluminio-cuero y otra debida al sistema aluminio-aire, esta última pesada con un factor η o factor de área porosa. La contribución aluminio-aire dará un término extra, térmicamente delgado, de comportamiento $f^{-1.5}$. Así, la ecuación a ajustar es:

$$P = (1 - \eta)(\delta P_{dif} + \delta P_{ter}) + \eta coef e^{i(\omega t - 3\pi/4)} f^{-1.5} \quad (5.1)$$

donde $coef$ es una constante expresada en términos de las propiedades del aluminio. Explícitamente

$$\eta = \sqrt{2\pi} \frac{coef l_{Al} \kappa_{Al}}{fes \alpha_{Al}} \frac{1}{\sqrt{\alpha_s \rho C}} \quad (5.2)$$

donde fes es el factor de escala del término $\delta P_{dif} + \delta P_{ter}$, el subíndice Al se refiere a parámetros del aluminio.

Las constantes fes , $coef$, α_s y ρC se han determinado en el ajuste para cada muestra, $l_{Al} = 0.0017cm$, $\kappa_{Al} = 2W/cmK$ y $\alpha_{Al} = 0.84cm^2/s$.

Cuando tomamos en cuenta el efecto de porosidad, ecuación (5.1), se obtiene el aspecto de la Figura 5.5 en el que el ajuste (línea continua) de los datos experimentales del cuero desescalado es excelente.

En las Figuras 5.6 y 5.7 se muestran los datos experimentales del cuero rendido con sus respectivos ajustes, observamos en este caso que el mejor ajuste fue nuevamente el proporcionado por la expresión total que incluye el término de porosidad.

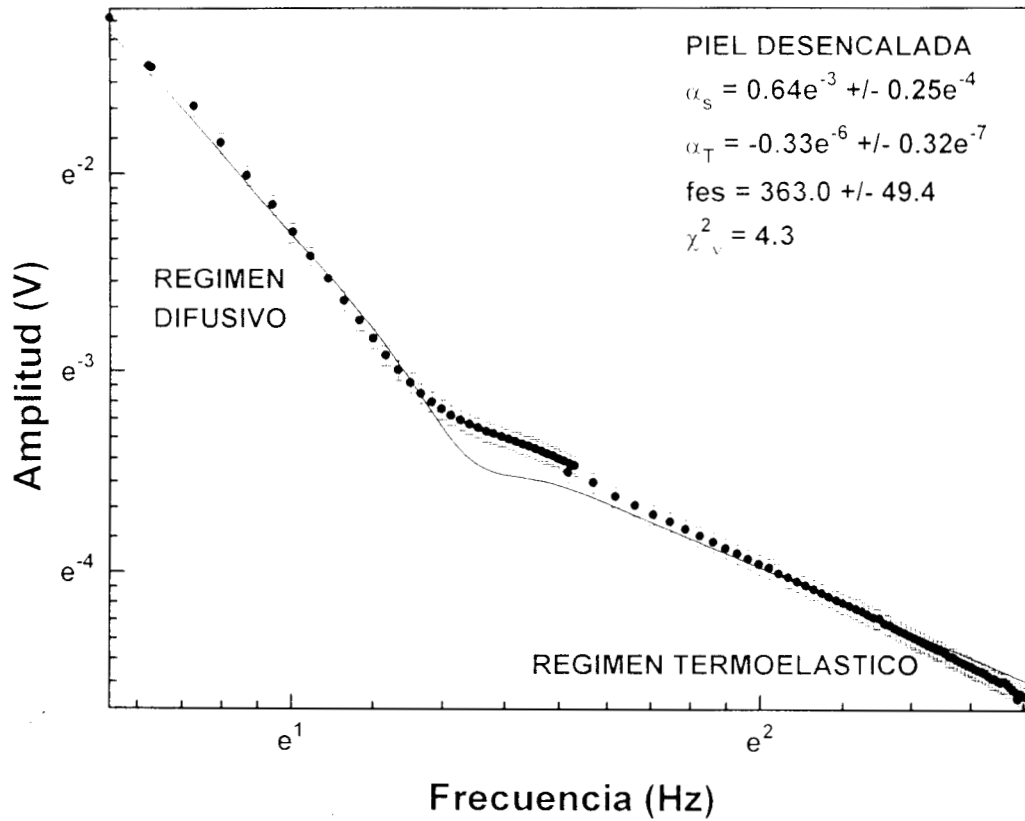


Figura 5.3 Amplitud de la señal fotoacústica como función de la frecuencia de la piel desencalada; los puntos representan los datos experimentales, la curva continua es el ajuste de la ecuación (2.25).

5.2. Difusividad térmica (α_s), coeficiente de expansión térmica lineal (α_T) y porosidad (η).45

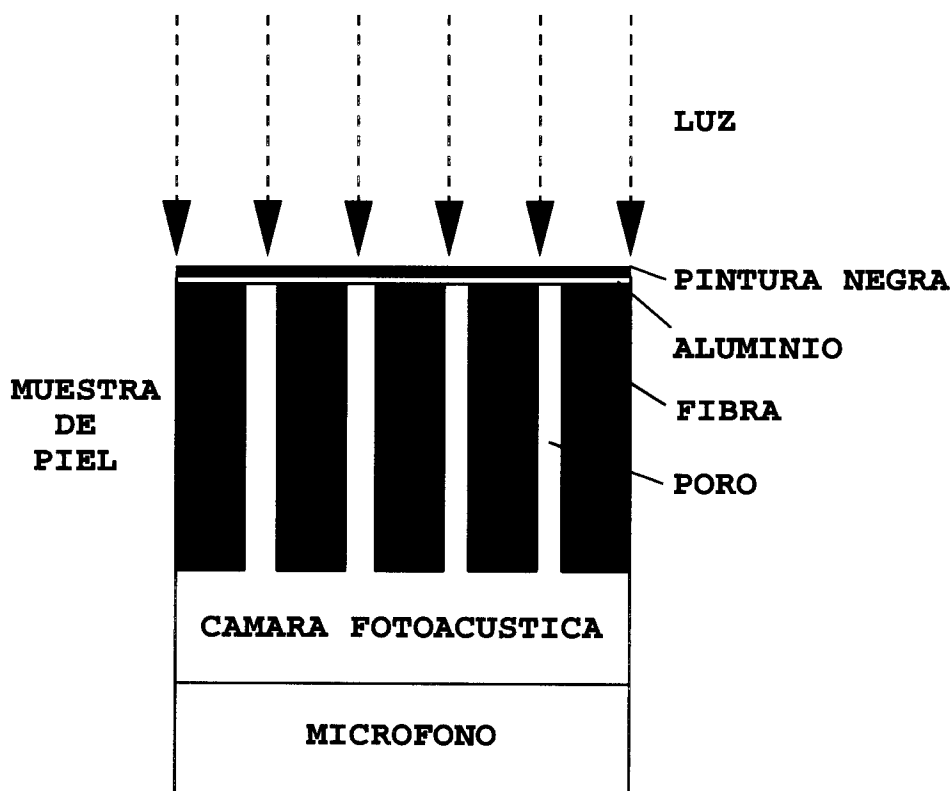


Figura 5.4 Diagrama que muestra la porosidad de la piel.

Análogamente se observa el mismo comportamiento para el caso del cuero cromado (ver las Figuras 5.8 y 5.9).

Para ver la reproducción de estos resultados, nos dimos a la tarea de curtir piel en el laboratorio de fotoacústica y de hacer el análisis correspondiente; el resultado, a pesar de usar métodos caseros de curtido (comparados con los de tenerías) fué que, aún cuando los valores numéricos tanto de las propiedades térmicas como de la porosidad no son los mismos, el comportamiento general se mantuvo.

El propósito del presente trabajo es mostrar que las

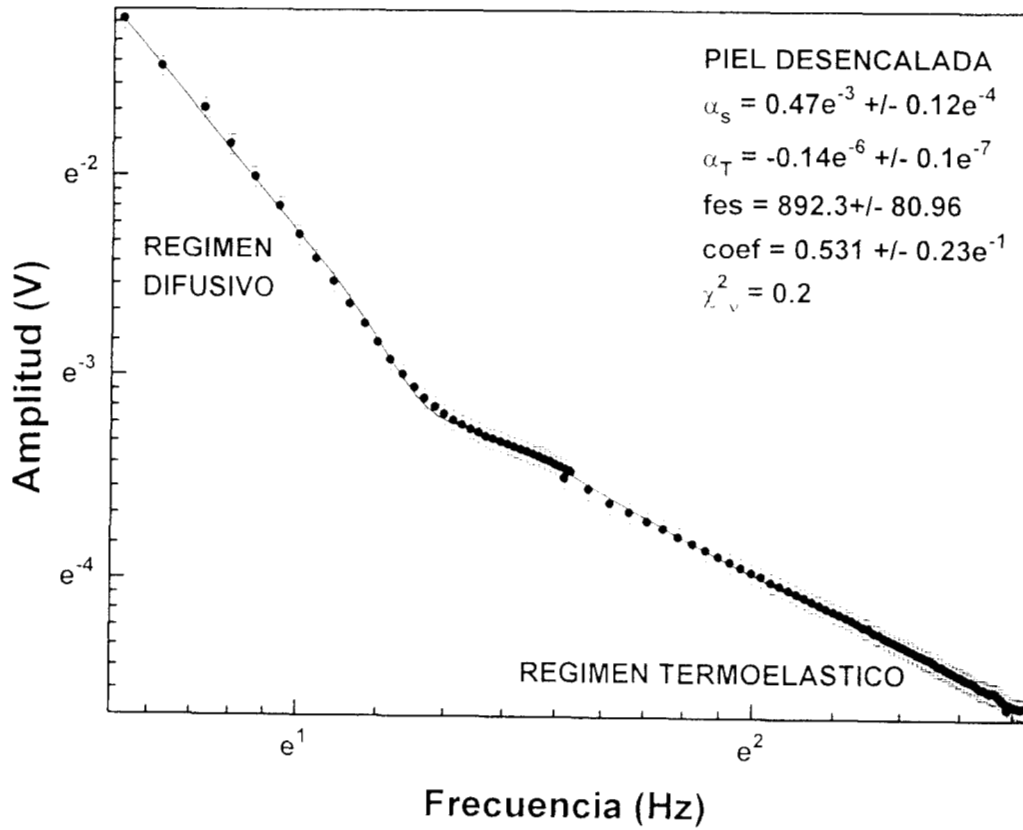


Figura 5.5 Amplitud de la señal fotoacústica como función de la frecuencia de la piel desescalada; los puntos representan los datos experimentales, la curva continua es el ajuste de la ecuación (5.1).

5.2. Difusividad térmica (α_s), coeficiente de expansión térmica lineal (α_T) y porosidad (η).47

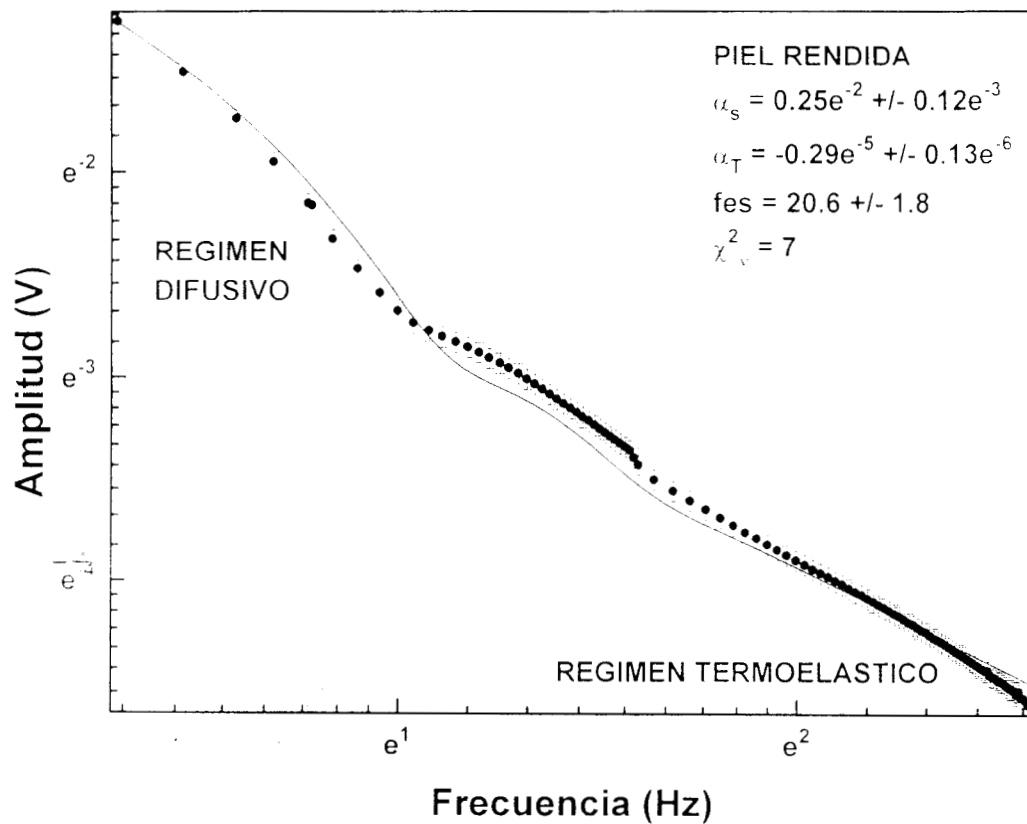


Figura 5.6 Amplitud de la señal fotoacústica como función de la frecuencia de la piel rendidada; los puntos representan los datos experimentales, la curva continua es el ajuste de la ecuación (2.25).

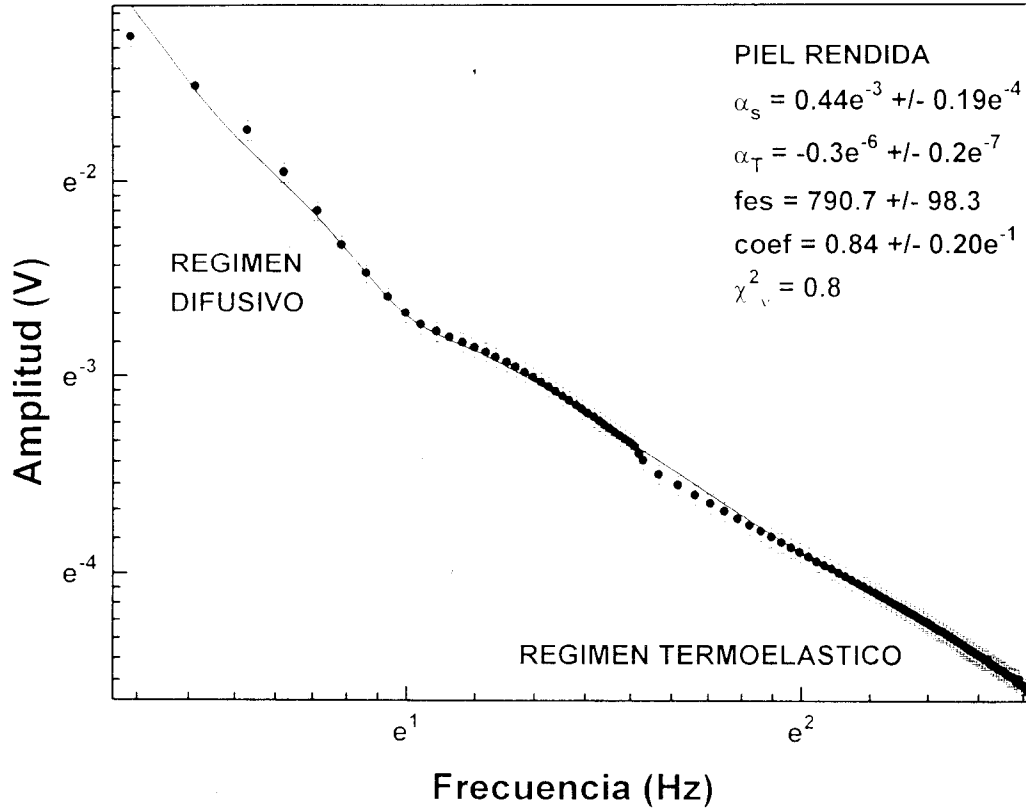


Figura 5.7 Amplitud de la señal fotoacústica como función de la frecuencia de la piel rendida; los puntos representan los datos experimentales, la curva continua es el ajuste de la ecuación (5.1).

5.2. Difusividad térmica (α_s), coeficiente de expansión térmica lineal (α_T) y porosidad (η).49

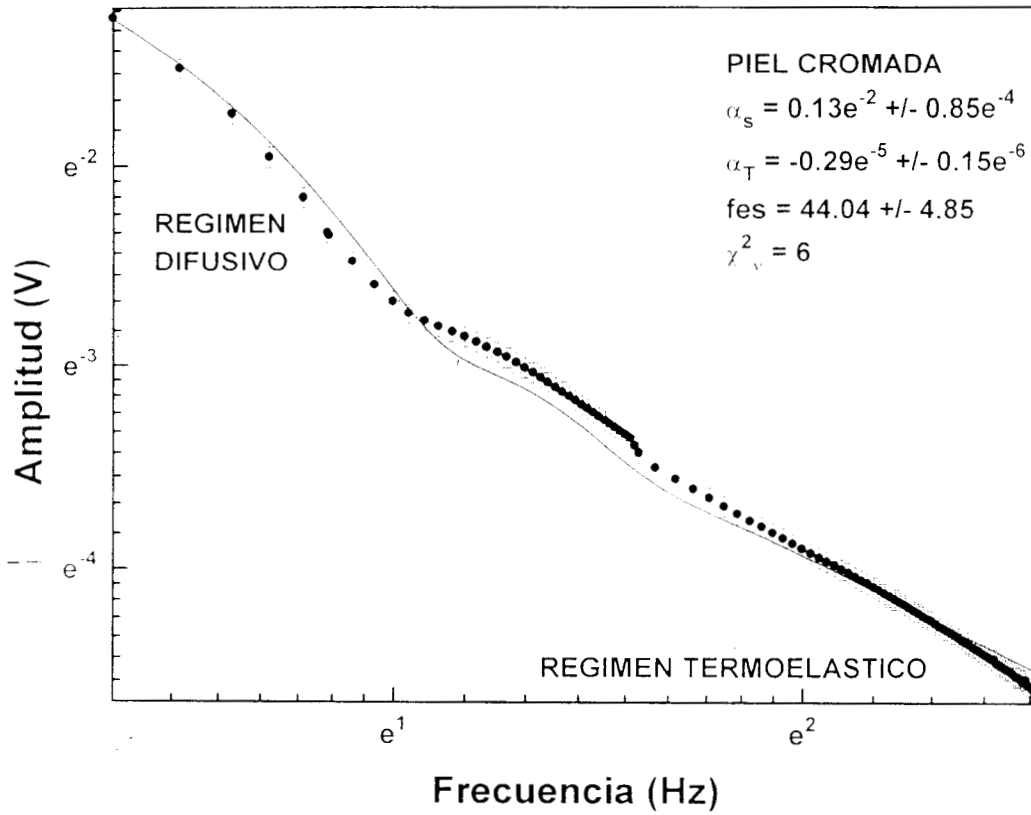


Figura 5.8 Amplitud de la señal fotoacústica como función de la frecuencia de la piel cromada: los puntos representan los datos experimentales, la curva continua es el ajuste de la ecuación (2.25).

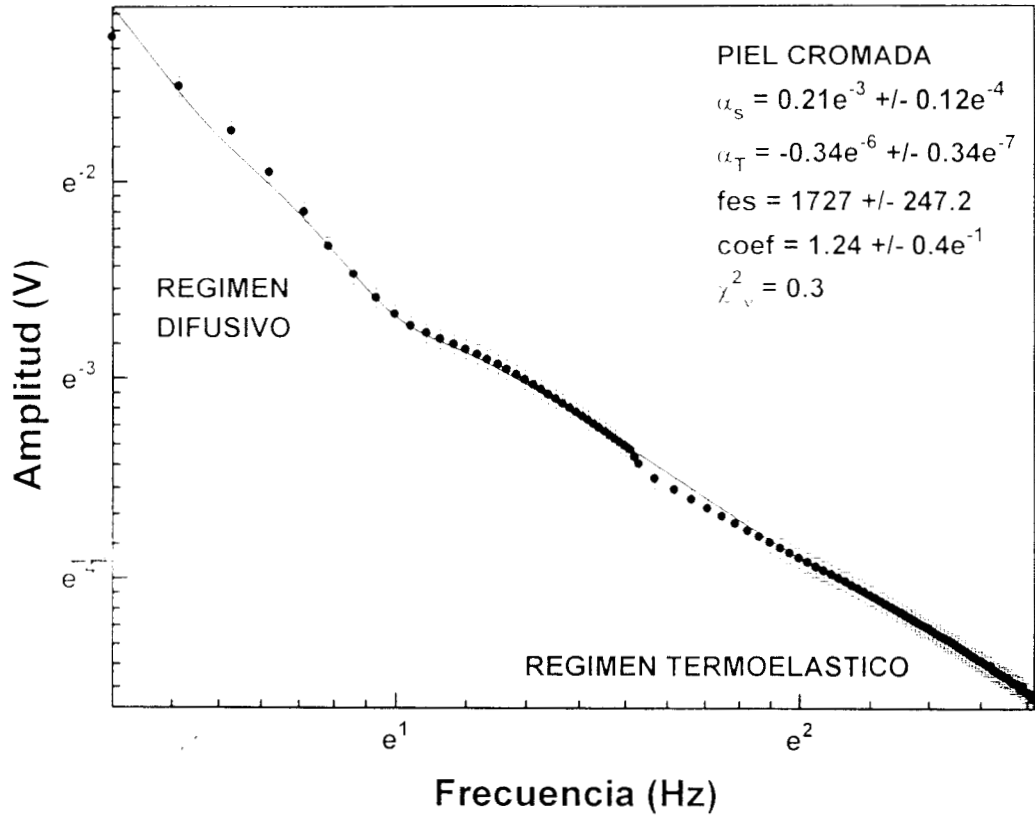


Figura 5.9 Amplitud de la señal fotoacústica como función de la frecuencia de la piel cromada: los puntos representan los datos experimentales, la curva continua es el ajuste de la ecuación (5.1).

técnicas son sensibles a los cambios de dichos parámetros durante el proceso de curtido. Es por esto que los valores exactos de las propiedades térmicas no son importantes, lo importante es el comportamiento o la tendencia de cambio de éstos. La reproducción en este caso checó la tendencia que aquí se discute, los valores de las propiedades difieren por ser de distinto animal y condiciones particulares del proceso. Pensar en una caracterización del material como tal, implicaría tener una estadística con gran número de mediciones, lo que no es nuestro propósito.

5.3 Capacidad calorífica por unidad de volumen (ρC).

En esta sección mostramos los resultados experimentales de la medición de la capacidad calorífica por unidad de volumen (ρC). Para su análisis uno se basa en la radiación del cuerpo negro, que en forma sintetizada puede resumirse como sigue:

Se sabe que todo cuerpo emiten radiación debido a su temperatura, la cantidad emitida está expresada en la ecuación de radiación térmica de Stefan-Boltzmann, dada por:

$$e = \sigma T^4 \quad (5.3)$$

donde e es la potencia emisiva, $\sigma = 5.66 \times 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4}$ es la constante de Stefan-Boltzmann y T es la temperatura en grados K.

Al absorber la radiación incidente, el aumento en la energía calorífica en la muestra es: $\Delta Q \approx \rho C l_s \Delta A \Delta T$, (donde ΔA es una pequeña sección de área de la muestra); por otro lado, la pérdida de calor por radiación es: $\Delta Q \approx -4\sigma T_o^3 T \Delta A \Delta t$, (Δt es la variación en el tiempo) así, la variación de la temperatura en la superficie, a la cual se le conecta un termopar, cuando la muestra está iluminada es:

$$T(t) = T_o + \frac{I_o \tau}{l_s \rho C} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (5.4)$$

donde T_o es la temperatura ambiente inicial, I_o es la intensidad de la luz incidente, $\tau = \frac{l_s \rho C}{2H}$ es el tiempo característico de la pérdida de calor por radiación, l_s es el espesor de la muestra, ρ es la densidad, C es la capacidad calorífica o calor específico y $H = 4\sigma T_o^3$ es el coeficiente de transferencia de calor radiativo.

Cuando se deja de iluminar, la pérdida de energía por radiación es:

$$T(t) = T_o - \frac{I_o \tau}{l_s \rho C} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (5.5)$$

En las Figuras 5.10, 5.11 y 5.12 se muestran los datos experimentales (puntos) de la temperatura como función del tiempo en la pérdida de calor por radiación de cuerpo negro de las muestras de cuero, mientras que la gráfica continua es el ajuste de la ecuación (5.5).

En la tabla 5.1 se da un resumen de los valores obtenidos para algunas propiedades térmicas, y se da el parámetro

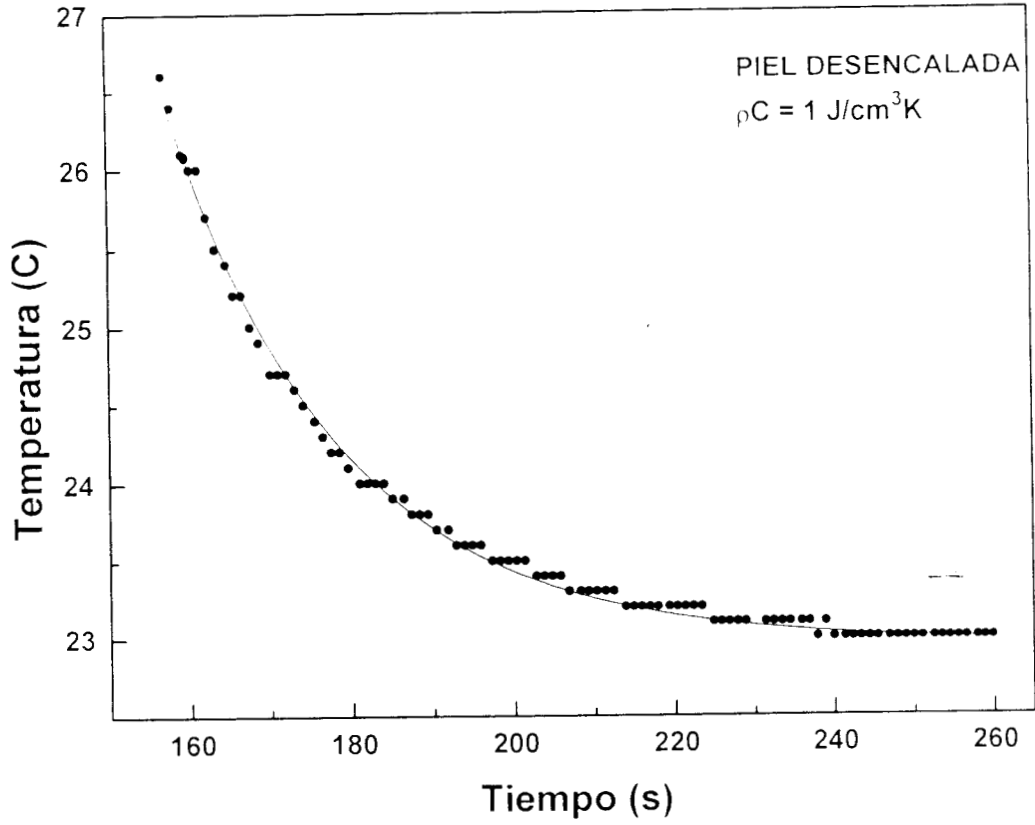


Figura 5.10 Temperatura como función del tiempo durante la pérdida de calor por radiación de cuerpo negro de la piel desencalada.

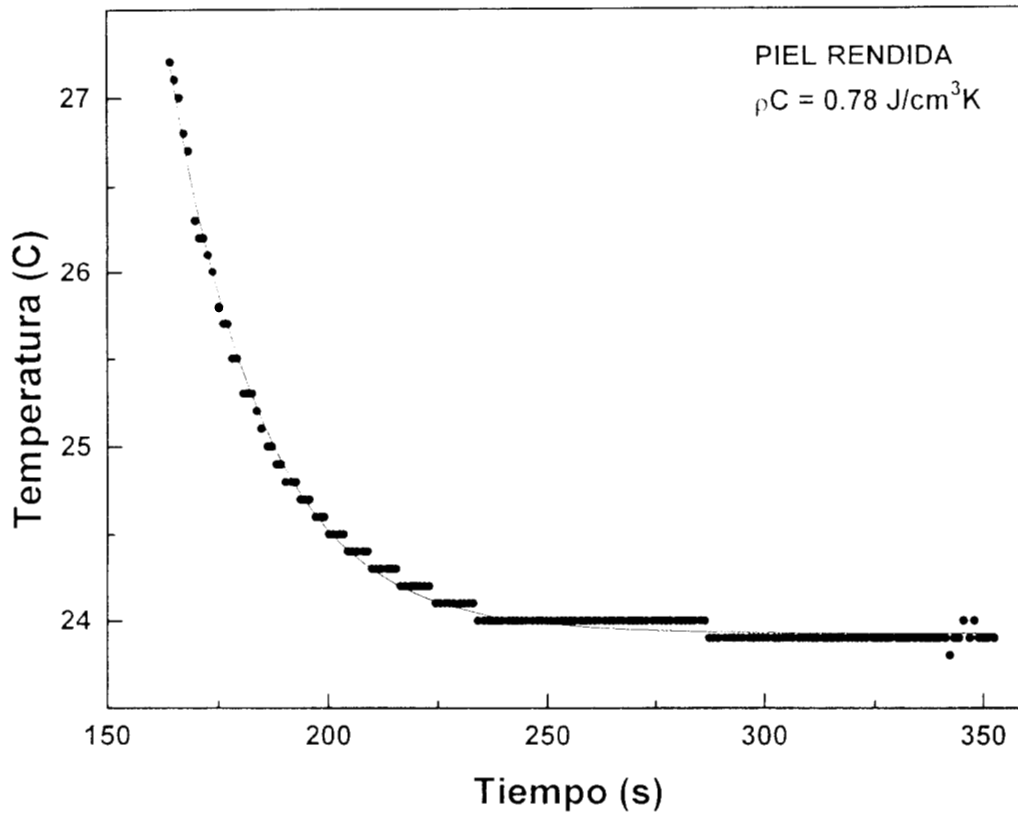


Figura 5.11 Temperatura como función del tiempo durante la pérdida de calor por radiación de cuerpo negro de la piel rendida.

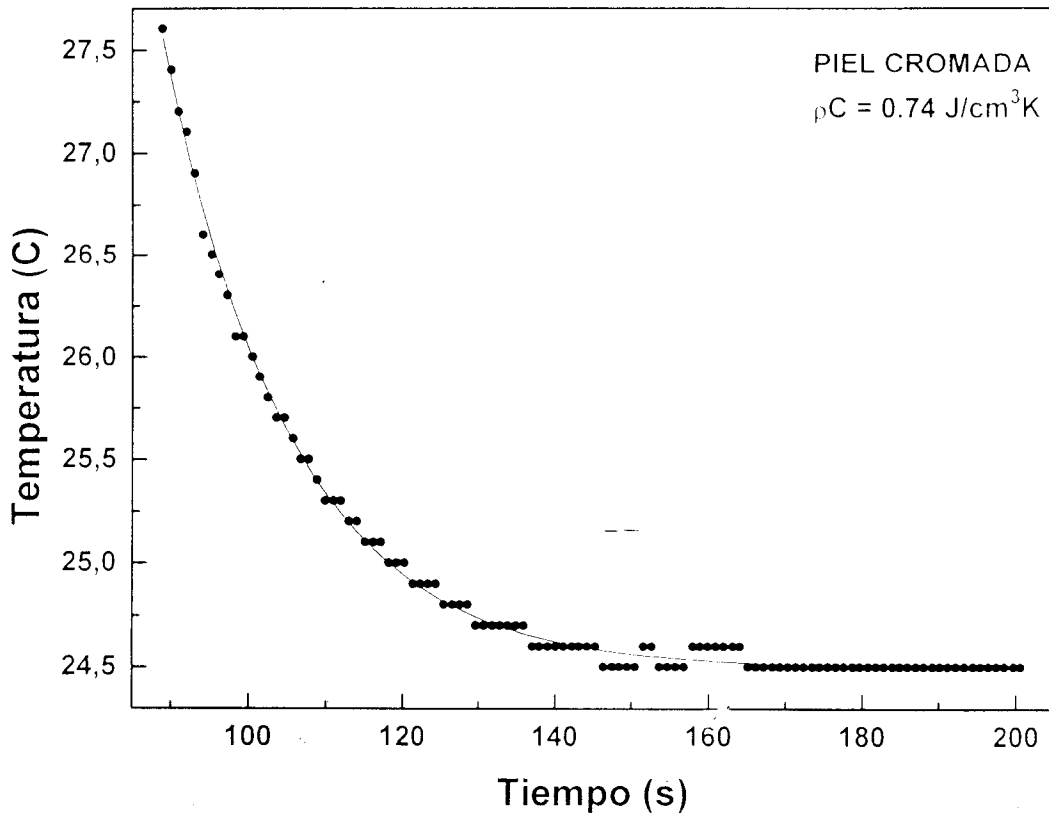


Figura 5.12 Temperatura como función del tiempo durante la pérdida de calor por radiación de cuerpo negro de la piel cromada.

indicativo de la porosidad (η). También se han incluido los valores de la conductividad térmica (κ_s) y la efisividad térmica ($e_s = \sqrt{\kappa_s \rho C}$).

5.4 Espectroscopía Fotoacústica.

Por teoría cuántica sabemos que la estructura atómica o molecular está caracterizada por niveles de energía.

Un átomo o molécula absorbe sólo radiación que tenga energía igual a la energía de transición desde el estado energético inicial E_i a otro de mayor nivel de energía E_j [13]. La energía del fotón absorbido $h\nu_{ij}$ viene siendo la diferencia de energía entre los dos estados.

$$\Delta E = E_j - E_i = h\nu_{ij} = \frac{hc}{\lambda_{ij}} \quad (5.6)$$

donde h es la constante de Planck ($6.62 \times 10^{-34} Js$), ν_{ij} es la frecuencia de la radiación absorbida y λ_{ij} es la longitud de onda.

Las ondas electromagnéticas del espectro visible son capaces de excitar los electrones que se encuentran en las capas externas de los átomos, es decir, de los electrones que toman parte en los enlaces de las moléculas. Se ha mencionado que las sales curtiertes de cromo tienen valencia +3 y +6, por lo que, realizando una espectroscopía fotoacústica, es posible verificar su existencia en el cuero cromado.

La Figura 5.13 muestra los datos experimentales de la señal fotoacústica en función de la longitud de onda del haz pulsado. La señal es proporcional a la capacidad de

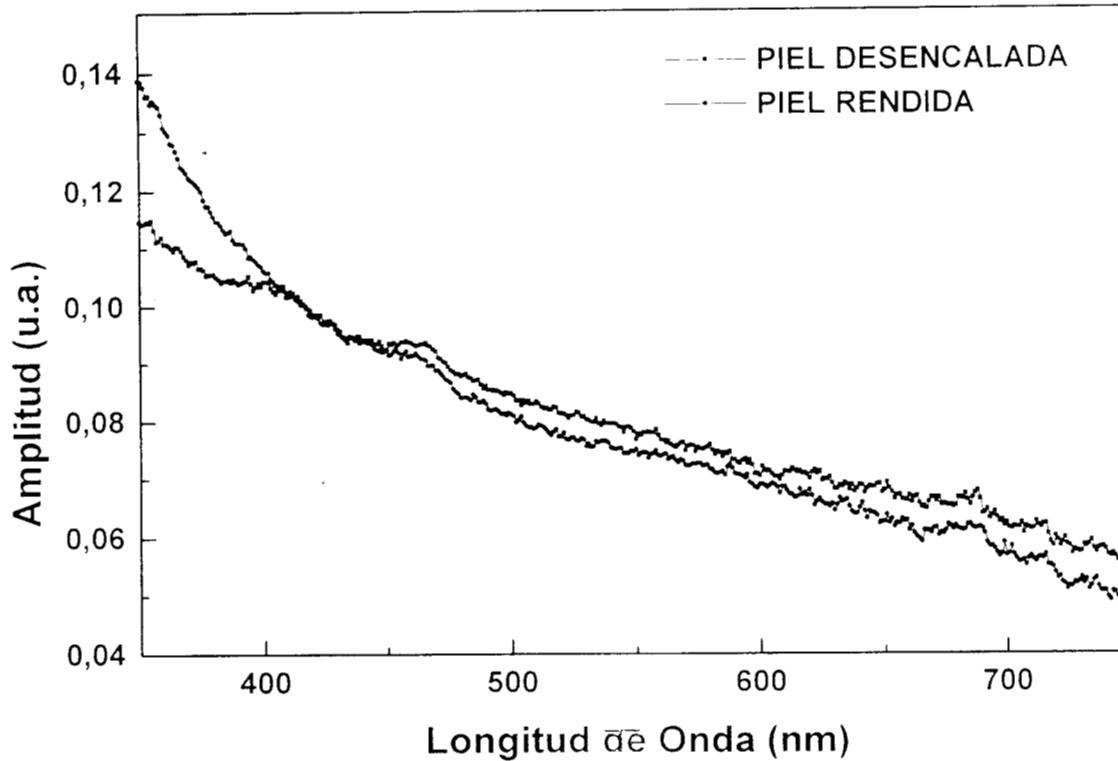


Figura 5.13 Espectro de absorción de la piel desencalada y rendida.

absorción del material para cada longitud de onda. El espectro para el cuero desencalado y rendido (Figura 5.13) se tomará como referencia para interpretar el cuero cromado (Figura 5.14) donde se observan claramente dos picos, uno en 412.2nm y el otro en 586.5nm los cuales son característicos del Cr^{+3} . Sin embargo no nos fué posible, por el momento y por técnica fotoacústica, cubrir el rango donde se encuentra la huella del cromo $+6(\text{UV} \approx 350\text{nm})$.

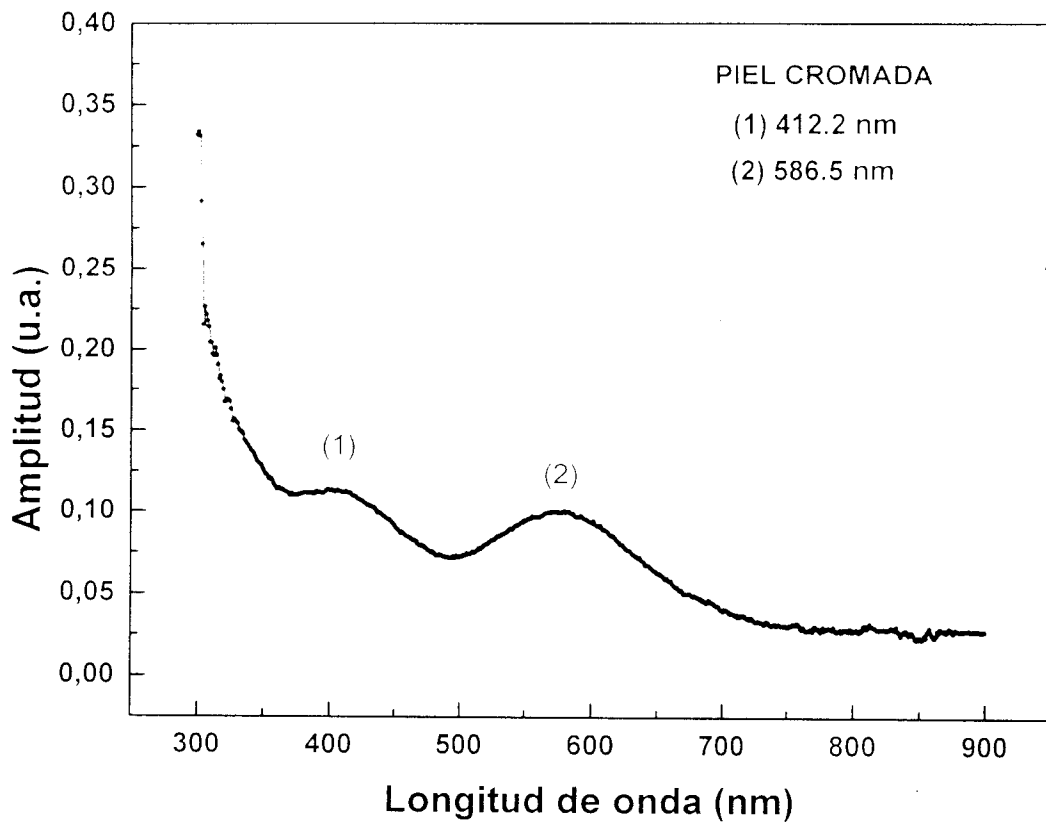


Figura 5.14 Espectro de absorción de la piel cromada. Existen dos picos de absorción máxima.

Tabla 5.1 Valores de propiedades térmicas y porosidad de la piel.

Propiedades	Desencalado	Cueros Rendido	Cromado
$\alpha_s(\frac{cm^2}{seg})$	$(4.7 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	$(4.4 \pm 0.2) \times 10^{-4}$	$(2.1 \pm 0.1) \times 10^{-4}$
$\alpha_T(\frac{1}{K})$	$(-1.4 \pm 0.1) \times 10^{-7}$	$(-3.0 \pm 0.2) \times 10^{-7}$	$(-3.4 \pm 0.3) \times 10^{-7}$
$\rho C(\frac{J}{cm^3 K})$	1.0 ± 0.05	0.78 ± 0.03	0.74 ± 0.03
$\kappa_s(\frac{W}{cmK})$	$(4.7 \pm 0.3) \times 10^{-4}$	$(3.4 \pm 0.2) \times 10^{-4}$	$(1.5 \pm 0.1) \times 10^{-4}$
$e_s(\frac{W}{cm^2 \sqrt{segK}})$	$(2.1 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	$(1.6 \pm 0.06) \times 10^{-2}$	$(1.0 \pm 0.06) \times 10^{-2}$
η	$(2.8 \pm 0.5) \times 10^{-4}$	$(6.2 \pm 1.3) \times 10^{-4}$	$(6.6 \pm 1.7) \times 10^{-4}$

Capítulo 6

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.

6.1 Conclusiones.

De los resultados del capítulo anterior podemos concluir que:

1. Aún cuando el material piel (y en general material biológico) es muy complejo, se pudieron obtener **resultados comparativos** de las etapas más “limpias” (en las cuales la composición de la muestra es más simple) del proceso de curtido.
2. Las propiedades térmicas de la piel tienen un cambio, al cual somos sensibles con estas técnicas, en una u otra etapa del proceso, es decir que dependiendo del tratamiento a que se esté sometiendo el material, podemos usar una u otra propiedad para monitorear dicha etapa.

3. El coeficiente de expansión térmico lineal (α_T) tiene su cambio apreciable durante el proceso de rendido. Este parámetro es negativo y aumenta en magnitud conforme transcurre el proceso de curtido [14].
4. Conforme el proceso avanza, el régimen de frecuencias donde existe la mezcla del difusivo con el termoelástico, se recorre hacia bajas frecuencias (lo que es evidente dado el comportamiento de α_s y α_T).
5. El parámetro que hemos relacionado con la porosidad de la piel η tiene el comportamiento esperado, i. e. va en aumento conforme avanza el proceso de curtido.
6. En la espectroscopía fotoacústica se ve claramente la huella del cromo ligado a la fibra del colágeno, principalmente Cr^{+3} .
7. La técnica fotoacústica es aplicable para el estudio de la piel animal en proceso de curtido. Nuestros resultados fueron hechos con muestras sometidas a proceso estándar, usado en León Guanajuato a fin de observar nuestra sensibilidad en muestras y situación reales.

6.2 Perspectivas.

La técnica fotoacústica puede aplicarse durante todo el proceso de curtido para un estudio básico de propiedades físicas que caractericen indirectamente el proceso de curtido. Ahora se debe hacer este estudio bajo control de laboratorio más estricto, a fin de obtener resultados más detallados. Asimismo se pueden incluir en el estudio, con las

mismas técnicas, propiedades mecánicas, permeabilidad al vapor de agua, tiempos de relajación, producción bacteriana, etc.

Bibliografía

- [1] H. Vargas and L. C. M. Miranda: Photoacoustic and related photothermal techniques; Physics Reports 161, No. 2(1988) 43-101.
- [2] L. F. Perondi and L. C. M. Miranda. Minimal volume photoacoustic cell measurements of the thermal diffusivity: effect of thermoelastic specimen bending. J. Appl. Phys. 62(7), 1987.
- [3] A. C. Bento, M. M. F. Aguiar, H. Vargas, M. D. da Silva, I. N. Bandeira and L. C. M. Miranda: Open Photoacoustic Cell X-Ray Detection; Appl. Phys. B 48,(1989).
- [4] J. A. Balderas-López y otros: Photoacoustic thermal characterization of wood; Forest products journal vol.46, No.4
- [5] A. Rosencwaig: Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy (Wiley, New York 1980)
- [6] F. Alan McDonald and Grover C. Wetsel Jr: Generalized theory of photoacoustic effect. J. Appl. Phys. 49(4), 1978.

- [7] A. Rosencwaig and Gersho. *J. Appl. Phys.* 47, 64 (1976).
- [8] M. V. Marquezini, N. Cella, A. M. Mansanares, H. Vargas and L. C. M. Miranda: *Meas. Sci. Technol.* 2 (1991) 396-401. Open photoacoustic cell spectroscopy.
- [9] G. Rousset, F. Lepoutre and L. Bertrand. *J. Appl. Phys.* 54(5) 1983.
- [10] J. M. Adzet Adzet: *Química-Técnica de Tenería*.
- [11] Krzysztof Bienkiewicz: *Physical Chemistry of Leather Making*
- [12] D. C. Baird: *Experimentación, una introducción a la teoría de mediciones y al diseño de experimentos*.
- [13] W. R. Leo: *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*.
- [14] G. D. Mclaughlin and E. R. Theis: *The chemistry of leather manufacture*.