

CENTRO DE INVESTIGACIONES EN ÓPTICA A.C.



**Espectroscopia en terahertz para la caracterización
de pieles**

Tesis presentada por:

Mónica Monserrat Martínez García

Como requisito parcial para obtener el grado de
Maestro en Ciencias (Óptica).

Asesor de tesis:

Dr. Enrique Castro Camus

Noviembre de 2012

Resumen

En la industria del curtido de pieles, el contenido de agua es un parámetro importante debido a que éste determina tanto la calidad como el área total utilizable de la pieza de piel. Un secado inadecuado puede provocar daños en la piel, lo que conlleva a pérdidas económicas importantes en la industria.

En este trabajo se propone el uso de espectroscopía en terahertz en el dominio el tiempo (THz-TDS), como método alternativo a los utilizados actualmente por la industria para la determinación del contenido de agua en muestras de piel. Esto debido a que la radiación de terahertz es altamente sensible a la presencia de agua. Las ventajas de la técnica son que al ser no invasiva, no daña la piel. Además de ser una técnica de no-contacto, lo que la hace candidata a una posible implementación en líneas de producción industriales.

A mis padres y hermanas.

Agradecimientos

A mis padres y hermanas, por apoyarme y comprenderme todo este tiempo

A mis compañeros y amigos, sin ellos este viaje no hubiera sido lo mismo.

Al mi asesor por su tiempo y enseñanzas.

A CONACYT por la beca otorgada.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. La banda de Terahertz	2
1.2. Aplicaciones	4
1.3. Descripción del trabajo	6
2. Espectroscopía de Terahertz en el dominio del Tiempo	7
2.1. Generación de Terahertz	8
2.2. Detección de terahertz	9
2.3. Sistema THz-TDS	10
2.4. Análisis de la señal de THz	12
3. Discusión y Resultados	16
3.1. Experimento 1: Evaluación de factibilidad	16
3.2. Experimento 2: Diferencias entre tipos de piel	19
3.3. Experimento 3: Relación entre propiedades dieléctricas de la piel y humedad	21
4. Conclusiones	26
4.1. Trabajo a futuro	27
Bibliografía	31

Capítulo 1

Introducción

En la industria de la marroquinería y la curtiduría de pieles, uno de los procesos más críticos es el secado de la piel. El proceso de secado determina, en buena medida, el área final útil de la pieza de piel. Un problema que surge del secado del cuero, es la pérdida de su flexibilidad, por lo que se vuelve quebradizo, lo que lo deja técnicamente inutilizable. Un secado insuficiente y un mal almacenamiento, a largo plazo puede crear hongos que deterioran la piel, dejando pérdidas económicas para la industria. Dado que el secado determina el área de la piel, y que su precio se cotiza por unidad de superficie, este proceso en buena medida determina el margen de utilidad de la empresa.

Hoy en día el método estándar para la determinación de la humedad en pieles, es mediante mediciones de resistencia eléctrica, la desventaja de dicho método es que es muy impreciso, además de realizarse en una muestra aleatoria del total de pieles, lo que no garantiza un control de calidad adecuado. Otro método de determinación es la comparación del peso de una muestra antes y después de un proceso de horneado adicional a alta temperatura, que remueve el exceso de agua. Este método es lento, y sólo puede realizarse en un número limitado de muestras al día, y resulta en el deterioro de la muestra de piel.

En este trabajo de tesis se investiga el uso de la espectroscopia en terahertz como un método alternativo para la determinación de humedad en pieles. Este método ofrece

dos grandes ventajas, es un método no-destructivo, por lo que se puede determinar el contenido de agua sin dañar la muestra. La otra ventaja es que al ser una técnica de no-contacto, es posible su eventual implementación en líneas de producción para realizar mediciones en tiempo real en la totalidad de los pliegos de piel, conforme salen del proceso de secado o incluso durante el proceso.

1.1. La banda de Terahertz

El espectro electromagnético se divide en multitud de zonas, las cuales el ser humano clasifica según la aplicación que se le pueda dar, tales como el visible, rayos X, radiofrecuencias, etc. Sin embargo existen zonas que hasta tiempos recientes se han explorado, entre otras razones, debido a la dificultad de producirlas y detectarlas, como en el caso de la radiación de terahertz (THz) [1].

La radiación de terahertz se encuentra entre la región infrarroja y de las microondas del espectro electromagnético. En términos de longitud de onda se encuentra entre $30\mu m$ y $1mm$. En el año de 1923 Ernest Nichols y J.D. Tear completaron sus experimentos para llegar a la observación de THz [2]. A mediados de la década de los setenta, Auston utilizó materiales semiconductores para crear un dispositivo fotoconductor, que al ser excitado con pulsos de luz de picosegundos es capaz de producir transientes electromagnéticos, con una distribución de frecuencias en el rango de terahertz [2,3]. En 1984, Auston *et. al.* demostraron las capacidades de la rectificación óptica de pulsos ultracortos para la generación de frecuencias arriba de 4 THz en tantalato de litio [4], permitiendo el avance en generación de THz, y por tanto de sus aplicaciones. Los métodos de generación y detección se describirán brevemente en el capítulo 2. Con el desarrollo de estos dispositivos, surgió la espectroscopia de terahertz en el dominio del tiempo (THz-TDS). Esta técnica tiene como ventaja, que realiza mediciones de un campo eléctrico que evoluciona en el tiempo, con lo que al analizar dicha señal, es posible obtener la fase y la amplitud

del campo [5]. Al ser una técnica con sensibilidad de fase, THz-TDS no requiere del uso de las ecuaciones de Kramers-Krönig para la determinación de las propiedades dieléctricas complejas de materiales.

La razón por la cual la radiación en la banda de THz no había sido tan explotada, reside en que las frecuencias asociadas a ésta se encuentran entre la zona de la electrónica tradicional y la zona de las frecuencias de los generadores ópticos infrarrojos. [2, 6]. Por el lado de la electrónica, la radiación se genera mediante la aceleración de cargas, usando generalmente transistores, sin embargo existe la limitante de la lenta respuesta de los semiconductores, los cuales al no poder realizar un cambio rápido en su ciclo de operación, permanecen conduciendo, provocando que su tiempo de conmutación sea limitado. En el lado de la óptica, la radiación es emitida mediante transiciones electrónicas entre niveles energéticos, pero esta energía es tan pequeña que es opacada por el ruido térmico [7].

La radiación de THz interactúa de forma compleja con la materia en sistemas físicos, químicos y biológicos [6]. Dicha radiación tiene la característica de ser fuertemente absorbida por el agua [6, 8–10]. Esto debido a que las moléculas polares afectan la transmitancia de la radiación y provocan la disminución de la intensidad, lo que hace que sea difícil obtener información en muestras hidratadas [11, 12]. Sin embargo, esta situación puede aprovecharse, y utilizarse para caracterizar el contenido de agua en multitud de materiales [12–15]. Como aplicación industrial, el contenido de agua que posee un material como periódico o papel se ha reportado en la literatura [8, 16, 17].

Una de las ventajas de la técnica es ser no-ionizante, por lo que no afecta los tejidos ni causa mutaciones [6], propiedad de gran ayuda en el análisis de materiales. Además de ser una técnica de no-contacto, lo que no daña ni deforma la muestra al momento del análisis.

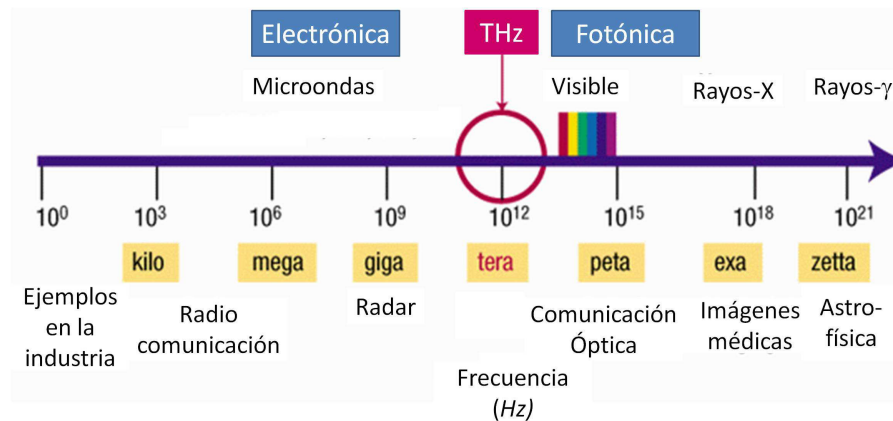


Figura 1.1: Espectro electromagnético mostrando la zona de terahertz [1, 18].

1.2. Aplicaciones

Desde los principios de la técnica de THz-TDS, se le encontraron aplicaciones potenciales en el campo de las comunicaciones [19], seguridad [6], diagnóstico de cáncer de piel [6], biología, observación de los movimientos y vibraciones moleculares [13, 17, 20–22], estudio de proteínas [11, 13, 23, 24] como ADN [19], entre muchos otros. En esta sección se describirán algunas de ellas, con el objeto de ofrecer un panorama general del campo de estudio.

En las referencias [11, 14, 21], se realiza un cálculo del índice de refracción dependiente de la frecuencia a partir de la transmitancia, usando THz-TDS. En [11, 25], además se calcula el grosor de una muestra mediante aproximaciones numéricas, para luego calcular el índice de refracción.

En [26], también hacen uso de la técnica THz-TDS para calcular el índice de refracción de aceites vegetales. En [17, 26], los autores presentan un método para cuantificar el contenido de agua, así como el grosor de muestras de papel. En dicho trabajo, emplean el modelo de medio efectivo de Bruggeman, para separar la fracción volumétrica de agua y otros componentes, en los que el índice de refracción es conocido. La técnica de THz-TDS y sus componentes se describirán a detalle en el capítulo 2.

Semiconductores

En la región de THz hay absorción de diferentes longitudes de onda en los semiconductores, producida por fonones y cargas libres [8]. Las constantes ópticas de ciertos materiales se ven afectadas por la densidad y los mecanismos de dispersión de las cargas libres. Con la técnica de THz-TDS, cantidades como la constante dieléctrica o el coeficiente de absorción pueden ser obtenidas en una medición que no requiere de mucho tiempo [8].

Seguridad

La detección y las imágenes de THz ha mostrado ser una herramienta prometedora en lo que concierne a aplicaciones de seguridad . Con las técnicas espectroscópicas de THz, es posible detectar e identificar materiales como explosivos o drogas, debido a que presentan un espectro de transmisión o reflexión característico [27,28]. La ropa, plásticos y materiales de empaquetamiento generalmente son transparentes a la radiación de THz [29], mientras que los metales bloquean completamente la radiación. Por lo que es posible identificar compuestos peligrosos incluso dentro de bolsas o envoltorios [16,27].

Estudio de moléculas biológicas

Otra de las aplicaciones de THz-TDS es el estudio de moléculas biológicas. La influencia que ejerce el agua sobre las moléculas, y cómo afecta los enlaces moleculares son temas de estudio en la región de THz [30].

Medicina

El estudio del cáncer y su detección ha sido uno de los principales temas de investigación en los últimos años [8]. Recientemente, la radiación de terahertz ha sido tomada en consideración como herramienta para la detección temprana de cáncer por ser no ionizante [9]. El tejido con cáncer puede identificarse, debido a la diferencia en los niveles de hidratación comparada con tejido sano [9, 31].

1.3. Descripción del trabajo

En el presente trabajo, se presentará con cierto detalle el funcionamiento de los generadores y detectores de terahertz en el capítulo 2, así como la técnica de THz-TDS, además de detallar las especificaciones técnicas del espectrómetro en el que se realizaron las pruebas espectroscópicas. En el capítulo tres, se describirá el análisis de la señal de terahertz, que lleva a la estimación del índice de reflexión y del coeficiente de absorción. En el capítulo cuatro, se presentarán y discutirán resultados del análisis espectroscópico de pieles. Para finalizar, en el capítulo cinco, se incluirán las conclusiones.

Capítulo 2

Espectroscopía de Terahertz en el dominio del Tiempo

Como ya se había mencionado, la región de terahertz no fue explotada sino hasta la década de los ochenta, cuando se pudo generar y detectar este tipo de radiación [32]. Aunque existen muchas fuentes naturales de radiación de THz, como los rayos cósmicos o la radiación de cuerpo negro, difícilmente se pueden utilizar. La técnica de THz-TDS se desarrolló gracias a la aparición de los láseres ultracortos [32, 33]. El uso de pulsos ultracortos en combinación con cristales no-lineales o con emisores fotoconductivos o de superficie permitieron generar y detectar pulsos de duración del orden de un picosegundo (1 ps), con lo cual es posible realizar estudios en la banda de terahertz [6, 32, 34, 35].

Los sistemas que utilizan láseres ultrarrápidos, detectan, propagan y generan pulsos electromagnéticos de terahertz. La información del pulso es registrada en el dominio del tiempo, y es transformada al dominio de la frecuencia por medio de la transformada de Fourier [32, 33].

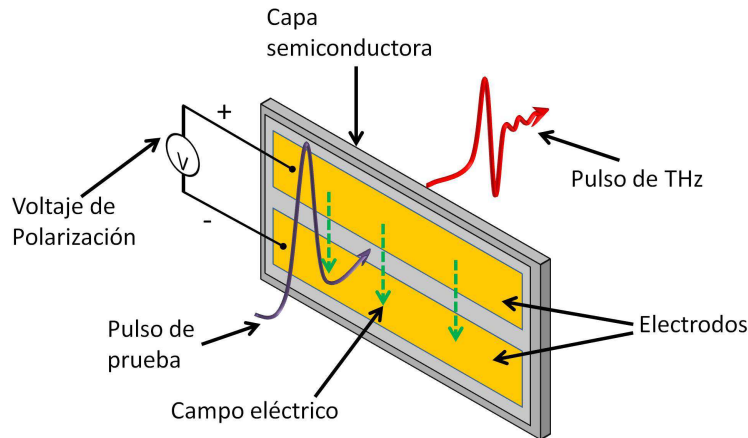


Figura 2.1: Generación de radiación de terahertz por PCA excitada por un pulso óptico de femtosegundos. Este pulso genera cargas, que son separadas por el campo eléctrico externo, provocando la aparición del campo eléctrico de terahertz [38, 39].

2.1. Generación de Terahertz

Las antenas fotoconductoras son el dispositivo optoelectrónico más usado en THz-TDS para generación [30, 32, 36–38]. Consisten en dos electrodos metálicos separados, conectados a un voltaje externo V_b [28, 32, 35, 36, 39]. Dichos electrodos son depositados por evaporación sobre un sustrato semiconductor (ver Fig. 2.1). En este caso es arseniuro de galio semi-aislante (*SI-GaAs*), el cual tiene una conductividad baja, debido a que sus portadores de carga libres son pocos.

Cuando un pulso ultracorto incide en el espacio entre los dos electrodos, se generan portadores de carga, que son acelerados rápidamente por el campo eléctrico existente entre los contactos. La aceleración de las cargas, implica la generación de radiación electromagnética en forma de un transiente electromagnético, que tiene una duración de aproximadamente 1 ps. El transiente electromagnético contiene componentes espectrales que cubre la banda entre 100GHz y 3 THz, por lo que pueden ser utilizados para estudiar fenómenos en esta región del espectro.

Dado que los electrones tienen mayor movilidad que los agujeros, la contribución de

los agujeros puede despreciarse en la mayoría de los casos. Para estos dispositivos, la densidad de corriente se puede expresar como:

$$J(t) = N(t)e\mu E_b, \quad (2.1)$$

donde e denota la carga elemental, N la densidad de cargas, μ la movilidad del electrón y E_b el campo eléctrico de polarización [3]. Cuando el sustrato de la antena fotoconductive es excitado por el pulso láser, se aumenta su conductividad de manera transitoria [3,32,38].

Dado que la corriente varía con el tiempo, esto genera pulsos electromagnéticos, cuyo campo eléctrico es aproximadamente

$$\begin{aligned} E_{THz} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{A}{c^2 z} \frac{\partial J(t)}{\partial t} \\ &= \frac{Ae}{4\pi\epsilon_0 c^2 z} \frac{\partial N(t)}{\partial t} \mu E_b, \end{aligned} \quad (2.2)$$

donde A es el área de separación entre electrodos que es iluminada, ϵ_0 es la permitividad eléctrica en el vacío y z la distancia entre la fuente del campo y la fuente de THz, en este caso, la PCA [3, 32].

2.2. Detección de terahertz

En este trabajo, la detección de la radiación se realizó mediante detección electroóptica. En este método, un transiente de radiación electromagnética (en frecuencia de terahertz) se hace incidir sobre un cristal electroóptico. De manera simultánea, al cristal se le hace incidir un pulso ultracorto, que viaja de manera colineal al transiente electromagnético. El pulso de terahertz impone un campo eléctrico que al generar birrefringencia, cambia la polarización del pulso ultracorto conforme se van propagando en el cristal [4, 15, 32, 35].

Posteriormente, un prisma de Glam-Thomson es utilizado para dividir la intensidad

de los pulsos ultracortos, dependiendo de su polarización [35]. Finalmente se utilizan dos fotodiodos, que se utilizan para detectar la intensidad en cada polarización [3, 31, 35].

2.3. Sistema THz-TDS

Un espectrómetro en el dominio del tiempo usa pulsos láser de femtosegundos, los cuales se hacen dividir en dos mediante un divisor de haz. Una parte del pulso dividido es guiado mediante espejos a una plataforma de desplazamiento, que introduce un retraso temporal respecto de la otra parte del pulso inicial. Luego es enviada al emisor, lo que generará el pulso de terahertz. A esta parte del pulso se le denomina *haz de generación*. Como se muestra en la Fig. 2.2, la radiación de THz es reflejada por cuatro espejos parabólicos: los dos primeros se usan para colimar el haz, y enfocarlo sobre la muestra, el tercero recolecta la radiación transmitida a través de la muestra, mientras que el último espejo se utiliza para enfocar la radiación transmitida en el detector. La otra parte del pulso, se dirige al detector, llamado *haz de disparo*. Al colocar la muestra en el paso de la radiación de THz, la forma temporal original del pulso cambia, provocando una disminución en su amplitud, producto de la interacción de la radiación de THz con la muestra [7, 40].

Al cambiar el retraso entre los haces de prueba y bombeo mediante una plataforma de retardo óptico, el perfil temporal de la señal de THz puede ser proyectado [5, 8, 26, 41, 42]. Este proceso se desarrolla como sigue: el pulso de prueba es retrasado respecto del de bombeo en su camino óptico mediante la plataforma de desplazamiento, entonces con cada paso que de la plataforma, se obtiene un registro de su perfil temporal, permitiendo obtener el perfil completo de todo el pulso.

Posteriormente, se compara la forma de la onda sin colocar la muestra y la obtenida cuando no se coloca muestra en el trayecto de la radiación de THz. Esta comparación permite hacer una medición del índice de refracción complejo de la muestra pudiendo obtener

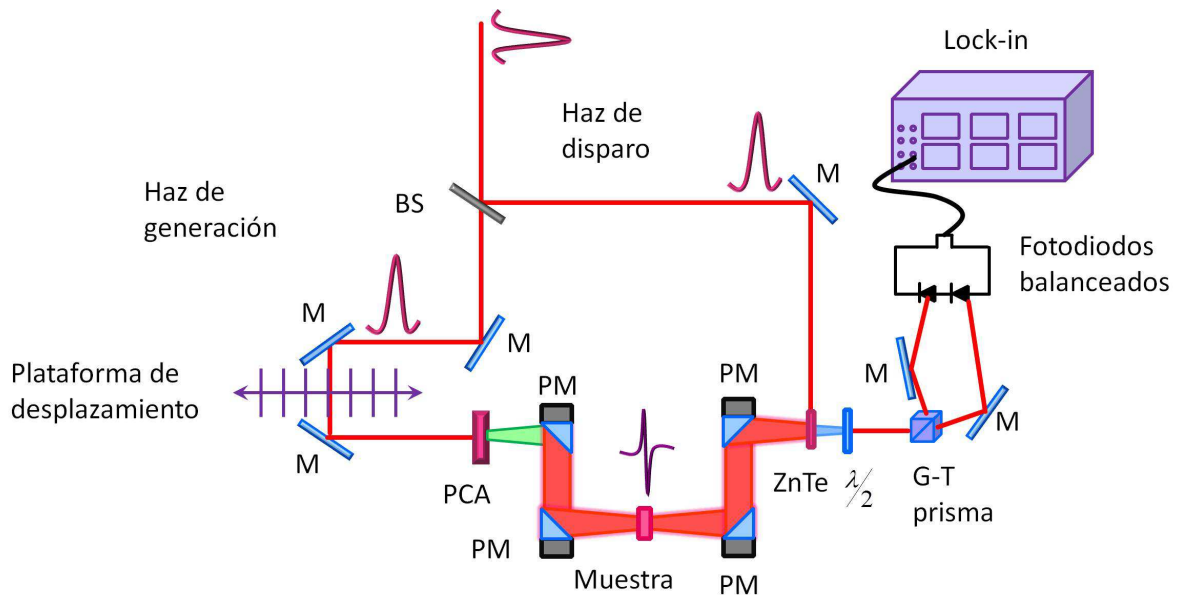


Figura 2.2: Esquema típico de THz-TDS, donde un pulso de femtosegundos es dividido en dos por un divisor de haz **BS**. Una parte del pulso se dirige a una plataforma de retardo, para luego llegar al emisor de THz (**PCA**), mediante dos espejos parabólicos (**PM**) la radiación es dirigida sobre la muestra, para luego ser recolectada por dos espejos parabólicos y llegar al detector de terahertz (**ZnTe**); a este recorrido del haz se le denomina *haz de generación*. La otra parte del haz, surgida de la división del pulso principal, se dirige mediante espejos al detector de terahertz, y se le denomina *haz de disparo*. En el detector se hacen incidir los dos haces para llegar a una placa de media onda, luego a un prisma de Glan-Thompson, que hará que se separen las polarizaciones del haz incidente, para luego dirigirlos a fotodiodos que registran la señal. La señal que registran se conduce a un amplificador Lock-in.

las propiedades dieléctricas del material [26], este proceso se describirá más adelante en la sección 2.4. Generalmente, el camino que sigue la radiación de terahertz es encerrada en una caja de vacío para reducir el efecto de la absorción por vapor de agua [8].

Para este trabajo, se utilizó un láser Ti:Zafiro (Coherent-*Vitesse*), el cual produce pulsos de una duración aproximada de 33 fs a 80 MHz, con una intensidad promedio de 300 mW. El divisor de haz que se tiene, orienta 75 % de la señal del láser para la generación de terahertz. La plataforma de desplazamiento tiene un largo de 150 mm. Para la generación se utilizó una antena fotoconductiva de *SI-GaAs* polarizada con un voltaje de 120 V modulados a 12 KHz. Para enfocar el haz láser sobre el generador, se empleó una lente de distancia focal 75 mm.

La detección se realizó con un cristal de telurio de cinc, con orientación [110], y grosor de 1 mm. Un amplificador *lock-in* amarrado a una referencia de 12 KHz, el cual se utilizó para detectar los cambios en intensidad de un par de fotodiodos en el pulso de terahertz que llega al detector. Los fotodiodos detectan la polarización del haz de disparo, después de ser dividido por un prisma de Glam-Thompson.

2.4. Análisis de la señal de THz

Para encontrar las propiedades ópticas de un material mediante THz-TDS, se mide el campo eléctrico de referencia $E_{ref}(t)$, como función de retraso, en ausencia de muestra (ver Fig. 2.3).

La forma típica de dicha medición se presenta en la Fig. 2.4. En este caso se tomó como medio de referencia al aire. Los espectros correspondientes a los campos de referencia y de la muestra, se llevan al espacio de frecuencias usando la transformada de Fourier, dada por

$$E(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} E(t)e^{-i\omega t} dt, \quad (2.3)$$

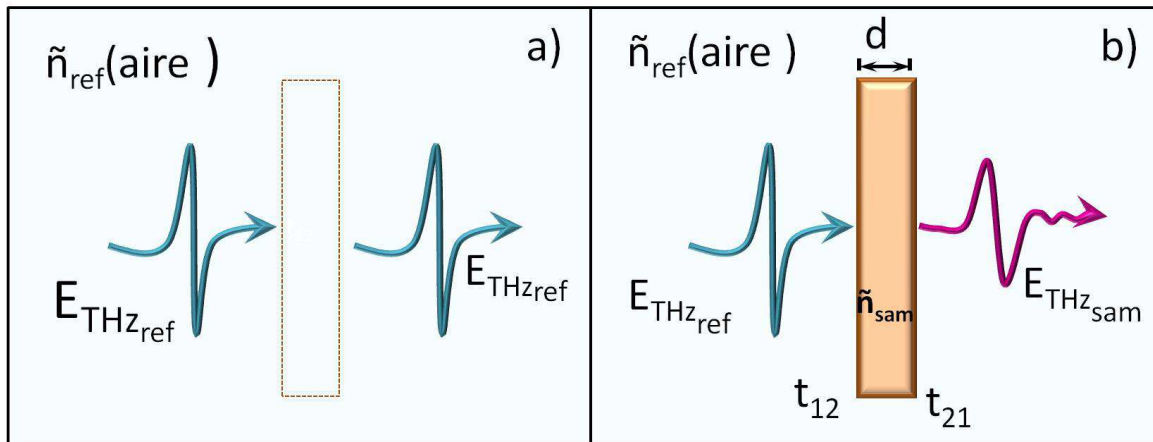


Figura 2.3: a) Esquema que representa la medición del campo de referencia $E_{\text{ref}}(t)$, esto es, en ausencia de muestra. b) Medición del campo eléctrico transmitido a través de la muestra $E_{\text{ref}}(t)$

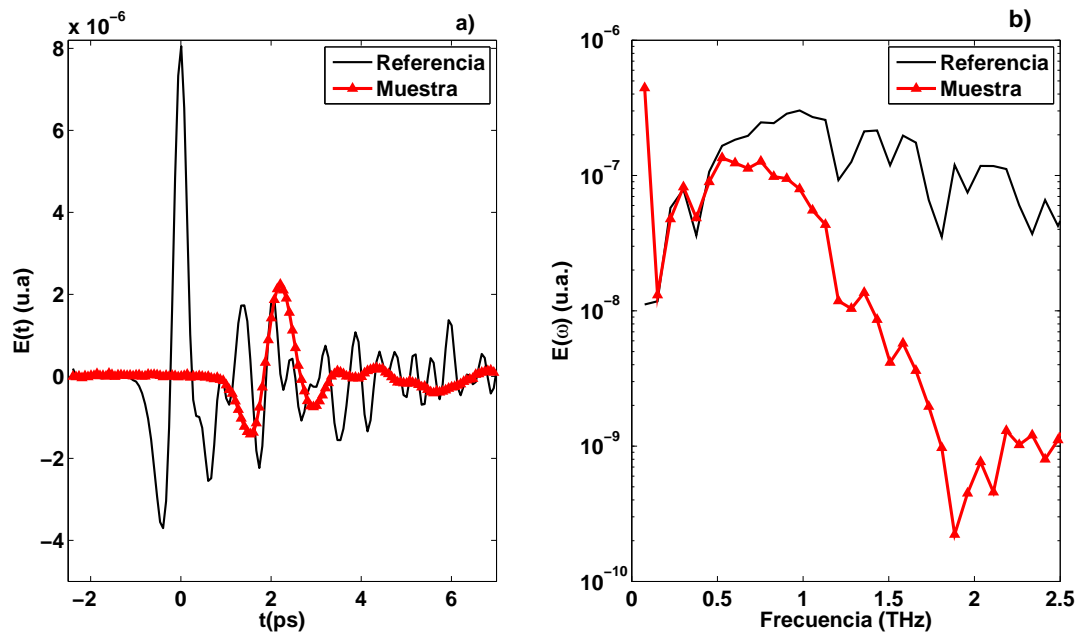


Figura 2.4: Campo eléctrico de referencia $E_{\text{ref}}(t)$ y campo transmitido de la muestra $E_{\text{sam}}(t)$, así como el campo eléctrico en función de la frecuencia. Se nota cómo la señal de frecuencia $E_{\text{sam}}(t)$ es menor que el campo de referencia, así que se ha desplazado en el tiempo.

donde $E(\omega)$ es el campo en términos de la frecuencia, y ω el valor de la frecuencia angular. Una vez que el campo eléctrico se tiene en términos de la frecuencia, se puede calcular la transmitancia, que relaciona los campos de referencia y de la muestra

$$\begin{aligned} T(\omega) &= \frac{E_{sam}(\omega)}{E_{ref}(\omega)} \\ &= \frac{\varepsilon_{sam}(\omega)}{\varepsilon_{ref}(\omega)} e^{i(\phi_{sam}(\omega) - \phi_{ref}(\omega))}, \end{aligned} \quad (2.4)$$

donde ϕ_{ref} y ϕ_{sam} son las fases del campo de referencia y de la muestra respectivamente, ε_{ref} y ε_{sam} son sus amplitudes.

La transmitancia también puede expresarse en función de los coeficientes de Fresnel entre interfaces y el índice de refracción complejo

$$T(\omega) = t_{12}(\omega)t_{21}(\omega)e^{\frac{id\omega}{c}(\tilde{n}(\omega)-1)}, \quad (2.5)$$

donde d es el grosor del material, $t_{12} = \frac{2\tilde{n}_1(\omega)}{\tilde{n}_1(\omega)+\tilde{n}_2(\omega)}$ y $t_{21} = \frac{2\tilde{n}_2(\omega)}{\tilde{n}_1(\omega)+\tilde{n}_2(\omega)}$ son los coeficientes de transmisión de Fresnel entre interfaces a incidencia normal [16, 26, 34, 43].

Si se igualan las ecs. 2.5 y 2.4, se obtiene la parte del índice de refracción real, dado como:

$$n(\omega) = 1 + \frac{c(\phi_{sam}(\omega) - \phi_{ref}(\omega))}{\omega d}, \quad (2.6)$$

donde las componentes imaginarias surgen del cambio del campo eléctrico del espacio de tiempo al espacio de frecuencias.

El coeficiente de extinción se calcula con la magnitud de los campos, el índice de refracción calculado en 2.6 y los coeficientes de transmisión entre interfaces

$$\kappa(\omega) = -\frac{c}{2d\omega} \log \left(\frac{1}{t_{12}t_{21}} \frac{\varepsilon_{sam}(\omega)}{\varepsilon_{ref}(\omega)} \right). \quad (2.7)$$

El coeficiente de absorción se obtiene del índice de refracción complejo, concretamente del

coeficiente de extinción $\kappa(\omega)$

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega\kappa(\omega)}{c}. \quad (2.8)$$

Con este tratamiento matemático se puede obtener el índice de refracción complejo de un material, sin importar de cual se trate [41,44], resaltando esta ventaja de THz-TDS sobre otras técnicas que trabajan en el mismo rango, con las cuales sólo se obtiene la intensidad de la señal [7].

Capítulo 3

Discusión y Resultados

En este capítulo se detallarán tres experimentos realizados con la técnica de THz-TDS para el análisis de muestras de piel animal curtida. El primer experimento se realizó con tres muestras de piel con diferente humedad y mediante el cálculo de la transmitancia se deduce el índice de refracción complejo. Este experimento tiene como finalidad conocer qué tan transparente es la piel a la radiación de THz. Una vez que se ha determinado si lo es, se realiza un segundo experimento, donde se analizan seis muestras de piel de diferente acabado y textura. Se seleccionará una de las muestras anteriores para emplear en el experimento tres, la que presente un mayor cambio en su transmitancia de estado seco a húmedo. Ya que se ha seleccionado la piel, se cortan cinco pedazos de ésta y se le aplican diferentes volúmenes de agua, para poder establecer si es posible obtener una relación entre la humedad de la piel y su coeficiente de absorción.

3.1. Experimento 1: Evaluación de factibilidad

El primer experimento se llevó a cabo para saber si la piel es transparente a la radiación de THz y si es posible observar una relación al menos cualitativa entre la transmisión en terahertz y el contenido de humedad en las muestras de piel. Se utilizaron tres muestras

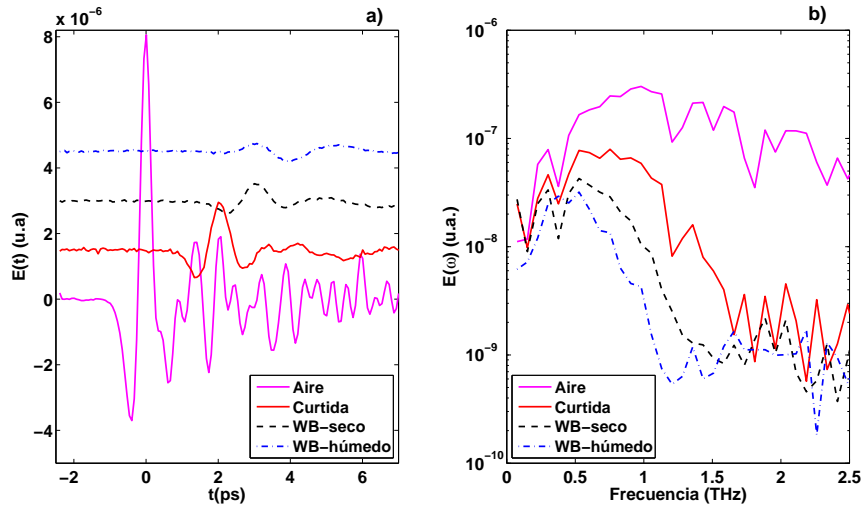


Figura 3.1: a) Campo eléctrico con respecto del tiempo y b) Campo eléctrico con respecto de la frecuencia. La referencia es el campo eléctrico del aire. Los campos en función del tiempo se muestran desfasados verticalmente para mejor visualización.

de piel: una ya curtida y teñida, y las otras dos de “wet-blue”. En este estado la piel animal contiene gran cantidad de humedad, su nombre lo debe a la coloración que le dan las sales de cromo que se utilizan para curtir el cuero animal, es una de las etapas en el proceso de curtido [45]. Una de las dos muestras de “wet-blue” se encuentra semi-húmeda, mientras que la otra se pone a secar dejándola expuesta al medio ambiente. Para cada una de las muestras se mide el campo eléctrico transmitido $E_{sam}(t)$, así como el campo eléctrico de referencia $E_{ref}(t)$. La gráfica del campo eléctrico se muestra en la Fig. 3.1 a, se observa que el pico del campo eléctrico disminuye y se desplaza en el tiempo al pasar por las muestras. Además, cuanto mayor hidratada está la muestra, la señal del campo eléctrico disminuye.

El cálculo de la transmitancia se realiza para cada uno de los espectros de las muestras, utilizando la ec. 2.4, y se presenta en la Fig.3.2. En esta gráfica se observa cómo disminuye la transmitancia entre la muestra de cuero y las de “wet-blue”. Además, la muestra más húmeda presenta menor transmitancia, es decir, mayor absorción. Este com-

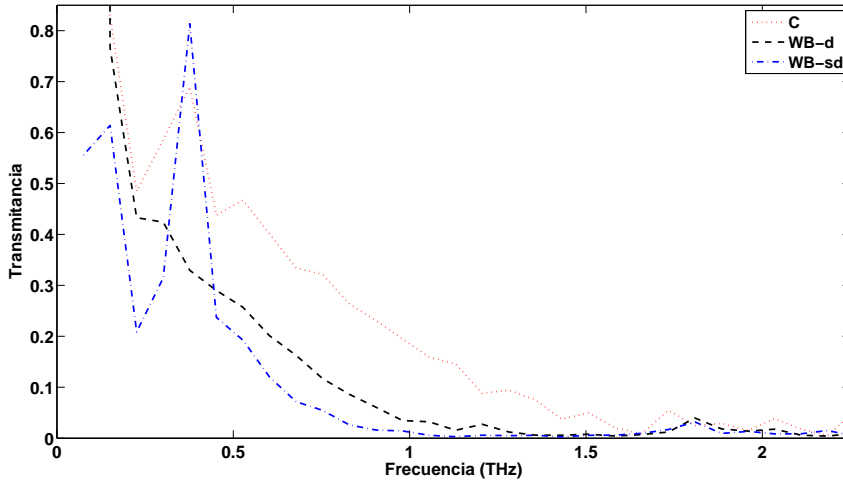


Figura 3.2: Transmitancia de los diferentes tipos de piel animal, donde se aprecia la disminución de la señal en la piel con mayor contenido de agua (WBsd).

portamiento es atribuible al agua contenida en la muestra, que es altamente absorbente de la radiación de THz [46].

Una vez que se ha obtenido la transmitancia, se puede calcular el índice de refracción. Para calcularlo, el grosor de cada uno de los trozos de piel se midió con un vernier, y los valores se sustituyeron en la ec.2.6. La gráfica del índice de refracción se muestra en la Fig. 3.3 a), donde se aprecia el cambio a diferentes humedades.

Con el cálculo del índice de refracción, se puede obtener el coeficiente de extinción, dado por la ec. 2.7, donde se emplean los coeficientes de Fresnel entre interfaces, que involucran los índices de refracción, calculados con la ec. 2.6 y usando el índice de refracción del medio que rodea a la piel (aire).

Con este experimento se observa que la piel animal transmite suficiente la radiación en THz, permitiendo, en principio, su uso para la determinación del contenido de humedad en dicho material.

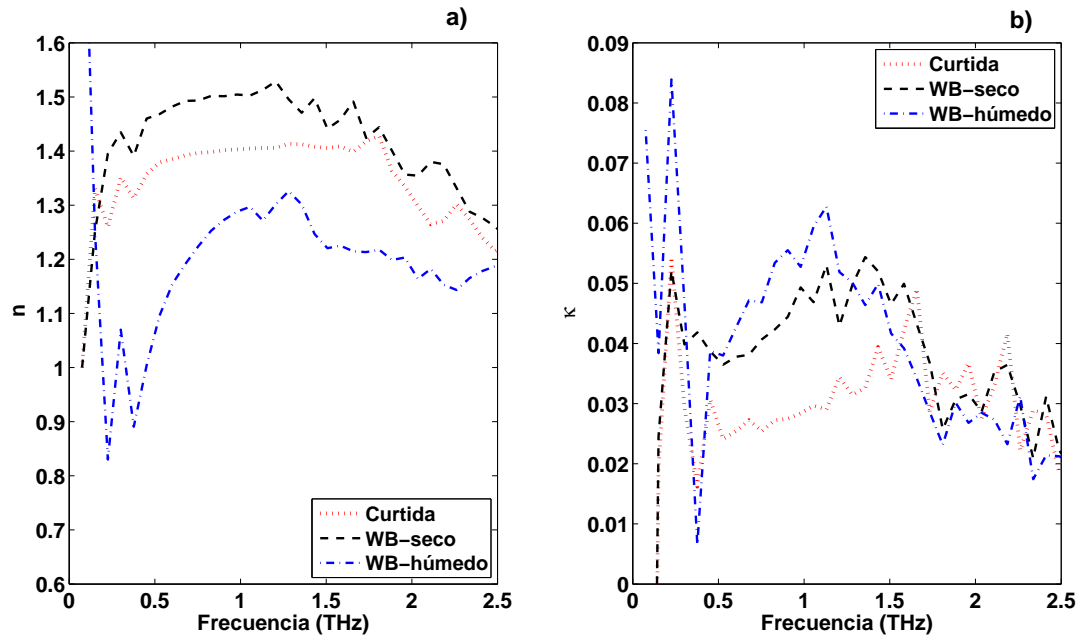


Figura 3.3: a) índice de refracción y b) coeficiente de extinción de las muestras de piel, se aprecia que la muestra más húmeda presenta mayor absorción en la región de 0.5-1.3 THz.

3.2. Experimento 2: Diferencias entre tipos de piel

Ahora que ya se ha visto que la piel transmite la radiación de THz y que puede distinguir, al menos cualitativamente, entre muestras húmedas y muestras secas, se realiza un segundo experimento para observar diferencias en las propiedades dieléctricas de muestras de piel distintas. El procedimiento efectuado en esta ocasión es el siguiente: se cortan trozos de piel de tamaño similar, pero distinto acabado, textura y grosor y se obtiene la señal del campo eléctrico. Luego se humedecen y nuevamente se realiza una toma de su campo eléctrico transmitido a través de ellas, para después pesar y medir el grosor de cada muestra. Para evitar que la muestra esté expuesta al ambiente y pierda humedad por evaporación, se guarda cada muestra por separado en bolsas herméticas. Al igual que en el experimento uno, se calculó el índice de refracción complejo siguiendo el procedimiento mostrado en la sección 2.4. La muestra que presentó mayor cambio en su transmitancia fue la etiquetada como 1-6, y su gráfica se muestra en la Fig. 3.4 f. Se observa que la

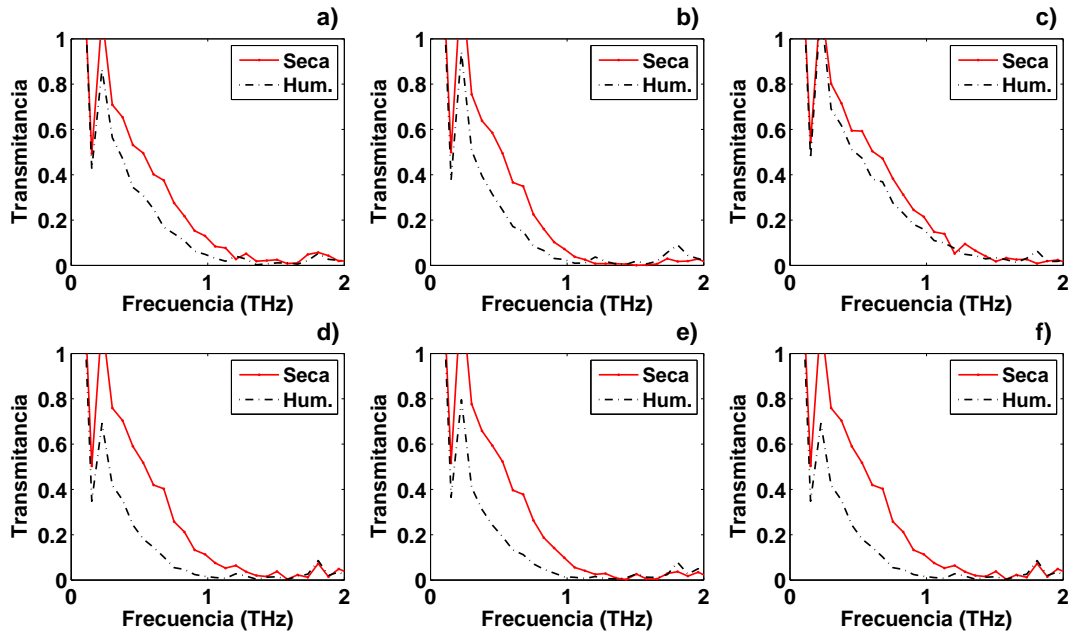


Figura 3.4: Transmitancia de cada una de las muestras de piel analizadas, obtenidas de realizar la ec. 2.4, tomando el campo eléctrico del aire como referencia. El orden de las gráficas corresponde a las muestras 1 a 6 de izquierda a derecha y arriba hacia abajo.

muestra 1-6 presenta mayor cambio en su transmitancia de estado seco a húmedo en el intervalo que va de 0.8-1.5 THz.

Se calcularon los índices de refracción de todas las muestras en estado húmedo (ver Fig. 3.4 a, así como su coeficiente de absorción. En el caso de la muestra 4(ver Fig.3.4 d, se presenta error en las mediciones, debido a que la humedad no se presentaba uniforme sobre toda la superficie.

Luego de efectuar este experimento, y escoger cual es la piel que muestra mayor cambio en ésta última y donde la humedad se aprecie uniforme, se realiza un tercer experimento que se describe a continuación.

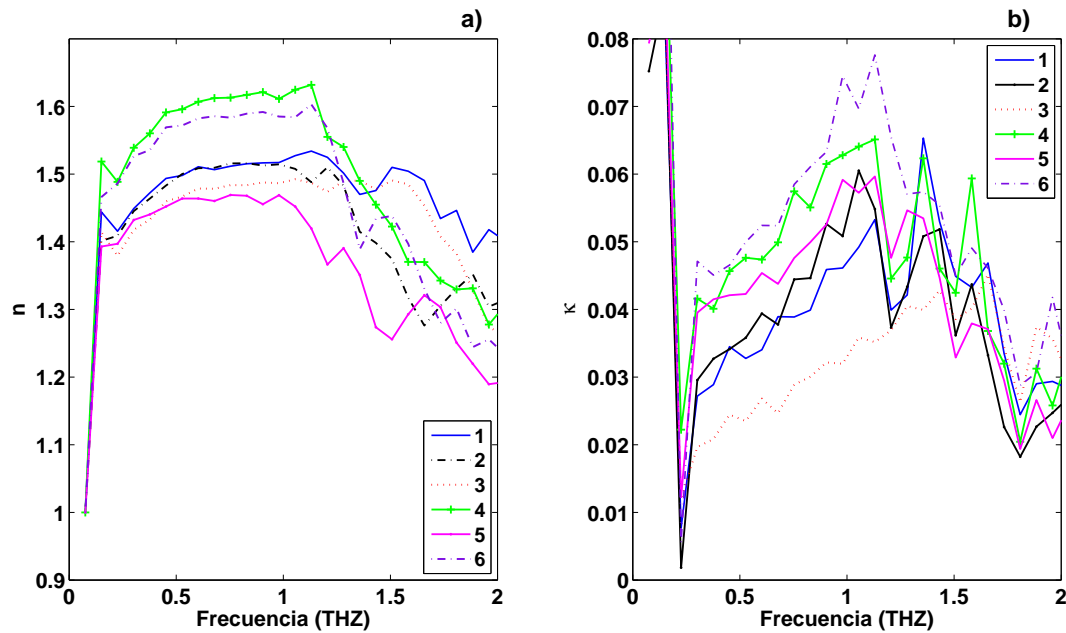


Figura 3.5: a) índice de refracción y b) Coeficiente de extinción de las 6 muestras de piel, en algunos casos se tiene una fuente de error, ya que a la vista la humedad no era uniforme en algunos trozos de piel.

3.3. Experimento 3: Relación entre propiedades dieléctricas de la piel y humedad

Se escogió la piel número seis, que es la que presentó mayor cambio en su transmitancia de mojada a seca. Se cortaron 5 trozos de tamaño similar, se numeraron, pesaron y guardaron en bolsas herméticas. Después se le aplicó a cada pedazo una cantidad diferente de agua: 0.2, 1, 2, 3 mL, reservando una muestra para tomarla de referencia, sin cambiarle su humedad inicial. Las bolsas herméticas, se colocaron en un lugar protegido de la luz a temperatura constante de 21.5°C y se dejaron reposar aproximadamente 100 horas. Pasado ese tiempo, se pesó cada una de las muestras, se tomó una medición de la transmitancia, se volvieron a pesar para determinar la cantidad de agua perdida y se volvieron a guardar en su bolsa. La variación en peso de las muestras antes y después de la toma del campo eléctrico, es casi imperceptible, del orden de 0.1 g. En la Fig. 3.6 se

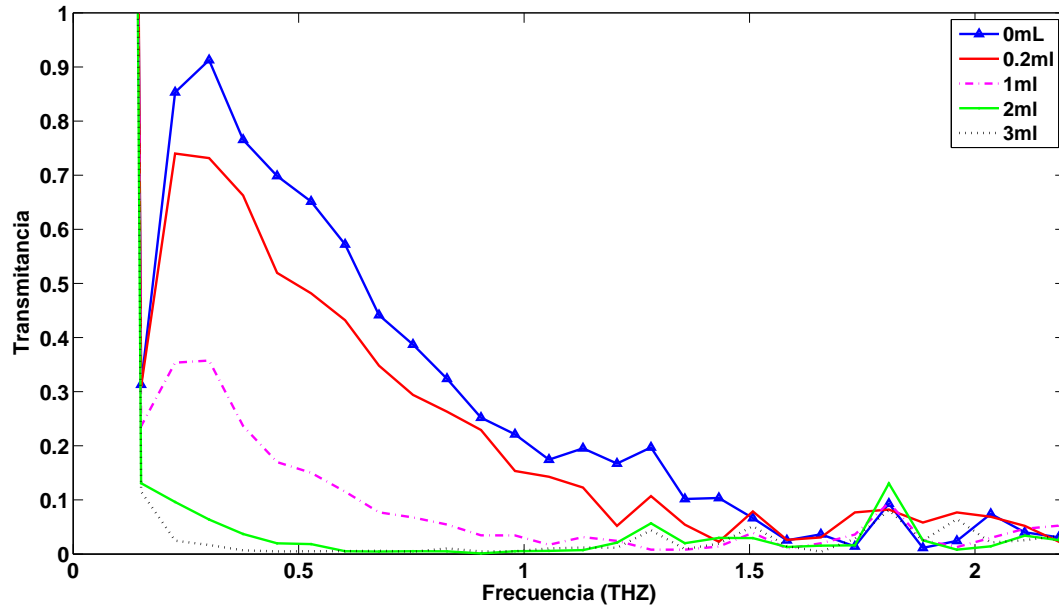


Figura 3.6: Transmitancia para cada uno de los cuatro volúmenes de agua que se agregaron a las muestras de piel. En la región de 0.23-1THz puede observarse un cambio considerable.

muestra la transmitancia de cada una de las muestras. En esta gráfica, se puede ver cómo se ve afectada la transmisión de la radiación de terahertz por el agua, teniendo para la muestra a la que se le aplicaron 3 mL una transmitancia cercana a cero.

Luego de esto, las muestras se llevaron a la empresa “Curtidos y Acabados Kodiak, S.A. de C.V.”, para tomar una referencia con respecto a los métodos usados actualmente en la industria del cuero y la piel. Los métodos usados para medir humedad van desde un aparato con electrodos y la deshidratación, hasta simple inspección subjetiva por una persona. Las características de los aparatos usados como referencia se mencionan a continuación.

- Aparato 1 y 2: Lector de humedad en piel (*Delmhorst* y *Aqua-Piccolo*). Funcionan mediante 4 electrodos. Miden la conductividad de la piel, y con ello determinan de forma indirecta el contenido de agua. El primero proporciona un registro de humedad en un rango de 10 – 28%. Esto hace que el aparato no sea funcional

cuando se pretende analizar la humedad en pieles en estado “wet-blue” o cuando la humedad de la piel es alta. El segundo aparato tiene un rango de funcionamiento de 8 – 40 %. En ambos dispositivos los electrodos se colocan pegados a la piel para medir su porcentaje de humedad, lo que si no se hace con cuidado, dejará marcas permanentes en la piel.

- Aparato 3: Analizador de humedad (*OHAUS MB-45*), el cual deshidrata la muestra mediante calentamiento. La muestra se corta en pedazos pequeños, calentándolos hasta 200 °C por un tiempo de entre 2 a 5 minutos, dependiendo de la humedad de la muestra. Este aparato detecta una rango de 0 % hasta 100 % de humedad. Presenta la desventaja ser destructivo, ya que se tiene que cortar la muestra de piel a analizar en pedazos pequeños, además de dañar la piel al deshidratarla a altas temperaturas.

Los datos emanados de los aparatos antes mencionados, son necesarios para tener una calibración del método y establecer el porcentaje de humedad a partir de la medición del campo eléctrico de una muestra de piel, o de cualquier otro material. Dicha calibración se hace en base a los porcentajes de humedad calculados, usando el cambio en el peso antes y después de humedecer la muestra

$$H_{\%} = \frac{M_{wet} - M_{dry}}{M_{wet}} \times 100, \quad (3.1)$$

donde M_{wet} representa el peso de la muestra húmeda, M_{dry} es el peso de la muestra seca.

Con el cálculo del coeficiente de absorción mediante la ec. 2.8, y las humedades calculadas mediante la ec. 3.1, se puede establecer una relación entre el coeficiente de absorción y el porcentaje de humedad de la piel. Los cambios en la absorción mantienen una relación bien establecida con los cambios en el porcentaje de humedad, como podemos observar en la Fig. 3.7. Para realizar esta gráfica, se eligió un intervalo de frecuencias entre 0.23 THz

y 1.05 THz, que es donde los pulsos de THz presentan mayor intensidad. Luego se elige un valor fijo de la frecuencia y se toman los valores del coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$ correspondientes al valor de dicha frecuencia. La humedad calculada con la ec. 3.1 se grafica para cada valor de $\alpha(\omega)$ en la frecuencia fijada.

Se realiza una aproximación polinomial que relacione $H\%$ y $\alpha(\omega)$. Para tener dicha expresión analítica, se busca un polinomio el cual se ajuste a los datos experimentales. El polinomio resultante es de segundo grado, el cual presenta una buena aproximación a los datos, como puede verse en la Fig. 3.7. Después, se calcula la media de las absorciones que se encuentran en el intervalo de frecuencias antes mencionado, y se le aplica un polinomio que abarque los porcentajes de humedad que se tienen, donde de nuevo, el polinomio de aproximación es cuadrático. Esto es, la relación que se da entre la absorción y la humedad es cuadrática, esto se muestra en la Fig. 3.7. Respecto a la relación que guardan $\alpha(\omega)$ y $H\%$ no queda bien entendido de por qué es cuadrática, sin embargo es adecuada, ya que la curva se ajusta con un error menor al 5% a los datos experimentales.

Los datos obtenidos por los aparatos de “Kodiak”, permitieron establecer una relación entre la humedad relativa y el coeficiente de absorción, con lo cual ahora es posible utilizar el método de espectroscopia en terahertz para cuantificar la cantidad de humedad en una muestra de piel sin el uso de contactos eléctricos u otra forma de contacto físico.

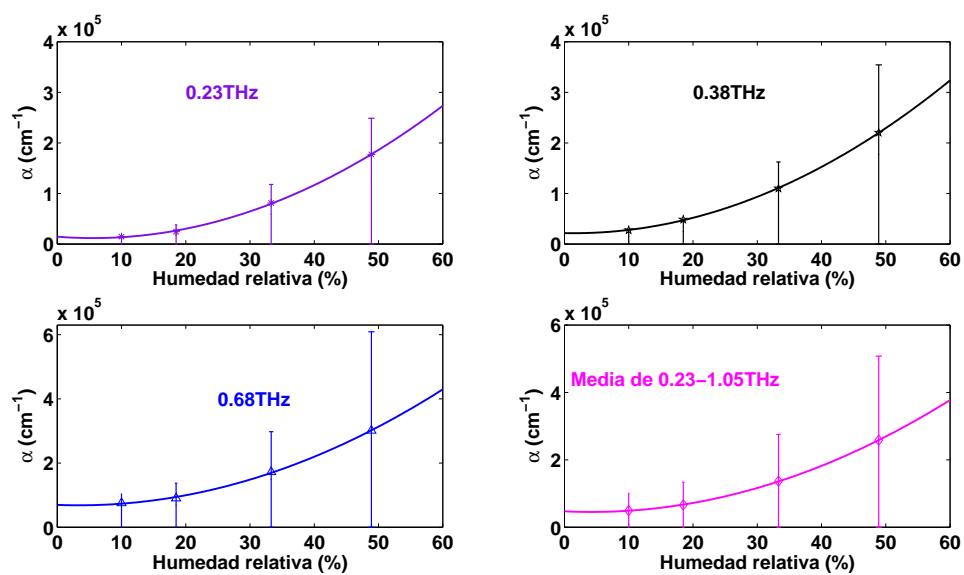


Figura 3.7: Cálculo de la predicción de la absorción con respecto de la humedad así como el error para cada una de las frecuencias mostradas. Se realiza un ajuste de curvas basado en los puntos obtenidos de manera experimental, se calcula la media en un rango de frecuencias (0.23-1.0 THz) y se hace su ajuste polinomial, que resulta ser cuadrático.

Capítulo 4

Conclusiones

En este trabajo de tesis, se propone un nuevo método para la determinación y análisis de la hidratación de muestras de piel curtida que presentan diferente porcentaje de humedad, lo cual es una demanda en la industria del cuero.

En el capítulo 3 se presentan los resultados experimentales aplicando la técnica de espectroscopia de terahertz en el dominio del tiempo, en los que se demuestra que existe una relación entre la transmitancia y el contenido de agua de muestras de piel, analizando diferentes tipos de piel, y observando los cambios en el campo eléctrico entre el estado seco a estado húmedo. También fue posible determinar la relación que existe entre el porcentaje de agua y el coeficiente de absorción de la piel, la cual resultó ser aproximadamente cuadrática. El porcentaje de humedad fue calculado mediante el peso inicial y final de la muestra. El coeficiente de absorción fue obtenido a partir del índice de refracción complejo, deducido a través de la transmitancia.

Para obtener una comparación de los resultados emanados de THz-TDS, con los métodos que se utilizan actualmente en las industrias procesadoras del cuero, se cotejaron los resultados con los emanados de los aparatos medidores de humedad utilizados en las curtidurías, dando como resultado, que los valores encontrados con el trabajo realizado en esta tesis, son similares a los de dichos aparatos. Con los experimentos desarrollados, se

logró ver que THz-TDS es una herramienta con potencial para la detección de humedad en muestras de piel. Dicho método presenta ventajas significativas frente a los métodos que actualmente se usan, ya que TDS es capaz de determinar la cantidad de humedad contenida en la piel sin necesidad de contacto físico con la muestra y de manera no destructiva. Por lo cual, se espera que en los próximos años se desarrollen prototipos de espectrómetros que puedan adaptarse a líneas de curtiduría y mejorar los procesos de producción.

4.1. Trabajo a futuro

Además de poder encontrar el índice de refracción complejo, y distinguir entre muestras húmedas y secas, mediante THz-TDS también es posible encontrar simultáneamente el grosor de un material, así como su índice de refracción complejo, sin previa medición física [17,43,47]. Esto se puede realizar mediante el análisis de la señal del campo eléctrico, calculando la separación entre la primera transmisión de la radiación de terahertz y la segunda transmisión, producto de la reflexión interna de la radiación de THz dentro del material. Este cálculo al igual que el índice de refracción es importante, ya que se podría medir el grosor sin tener que dañar o dejar marcas en la muestra. La adaptación de esta técnica a la línea de producción del curtido de piel, representaría ventajas en el tiempo de análisis de humedad de los rollos de piel, resaltando que mediante THz-TDS la medición aparte de rápida y sencilla, haría más eficiente y sistemático el proceso de selección de piel.

Bibliografía

- [1] Y.S. Lee. *Principles of Terahertz Science and Technology*. Springer, 2010.
- [2] E. Bründermann, H.W. Hübers, and M.F.G. Kimmitt. *Terahertz Techniques*. Springer Series in Optical Sciences. Springer, 2012.
- [3] X.C. Zhang and J. Xu. *Introduction to THz Wave Photonics*. Springer, 2009.
- [4] C. Rulliere. *Femtosecond laser pulses: principles and experiments*. Springer Verlag, 2005.
- [5] Li Jiusheng. *Optical parameters of vegetable oil studied by terahertz time-domain spectroscopy*. APPLIED SPECTROSCOPY, 64(2):231–234, FEB 2010.
- [6] P.U. Jepsen, D.G. Cooke, and M. Koch. *Terahertz spectroscopy and imaging—modern techniques and applications*. Laser & Photonics Reviews, 5(1):124–166, 2011.
- [7] S.L. Dexheimer. *Terahertz Spectroscopy: Principles and Applications*. Optical Science and Engineering. Taylor & Francis, 2007.
- [8] Iwao Hosako, Norihiko Sekine, Mikhail Patrashin, Shingo Saito, Kaori Fukunaga, Yasuko Kasai, Philippe Baron, Takamasa Seta, Jana Mendrok, Satoshi Ochiai, and Hiroaki Yasuda. *At the dawn of a new era in terahertz technology*. PROCEEDINGS OF THE IEEE, 95(8):1611–1623, AUG 2007.
- [9] M. Tonouchi. *Cutting-edge terahertz technology*. Nature photonics, 1(2):97–105, 2007.
- [10] J. Xu, K.W. Plaxco, and S.J. Allen. *Absorption spectra of liquid water and aqueous buffers between 0.3 and 3.72 thz*. The Journal of chemical physics, 124:036101, 2006.
- [11] Simon Ebbinghaus, Seung Joong Kim, Matthias Heyden, Xin Yu, Udo Heugen, Martin Gruebele, David M. Leitner, and Martina Havenith. *An extended dynamical hydration shell around proteins*. PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE UNITED STATES OF AMERICA, 104(52):20749–20752, DEC 26 2007.
- [12] U. Heugen, G. Schwaab, E. Bruendermann, M. Heyden, X. Yu, D. M. Leitner, and M. Havenith. *Solute-induced retardation of water dynamics probed directly by terahertz spectroscopy*. PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF

- SCIENCES OF THE UNITED STATES OF AMERICA, 103(33):12301–12306, AUG 15 2006.
- [13] Benjamin Born, Seung Joong Kim, Simon Gruebele Ebbinghaus, and Martina Havenith. *The terahertz dance of water with the proteins: the effect of protein flexibility on the dynamical hydration shell of ubiquitin*. FARADAY DISCUSSIONS, 141(2):161–173, 2009.
- [14] Seting Joong Kim, Benjamin Born, Martina Havenith, and Martin Gruebele. *Real-time detection of protein-water dynamics upon protein folding by terahertz absorption spectroscopy*. ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION, 47(34):6486–6489, 2008.
- [15] C.A. Schmuttenmaer. *Exploring dynamics in the far-infrared with terahertz spectroscopy*. Chemical Reviews-Columbus, 104(4):1759–1780, 2004.
- [16] A. Rostami, H. Rasooli, and H. Baghban. *Terahertz Technology: Fundamentals and Applications*. Lecture Notes in Electrical Engineering. Springer, 2011.
- [17] P. Mousavi, F. Haran, D. Jez, F. Santosa, and J.S. Dodge. *Simultaneous composition and thickness measurement of paper using terahertz time-domain spectroscopy*. Applied optics, 48(33):6541–6546, 2009.
- [18] Advanced Light Source Coherent Infrared Center. 2012.
- [19] D.L. Woolard, W.R. Loerop, and M. Shur. *Terahertz Sensing Technology: Emerging scientific applications & novel device concepts*. Selected Topics in Electronics and Systems. World Scientific, 2004.
- [20] D.M. Leitner, M. Gruebele, and M. Havenith. *Solvation dynamics of biomolecules: modeling and terahertz experiments*. HFSP journal, 2(6):314–323, 2008.
- [21] P.A. George, W. Hui, F. Rana, B.G. Hawkins, A.E. Smith, and B.J. Kirby. *Microfluidic devices for terahertz spectroscopy of biomolecules*. Optics express, 16(3):1577–1582, 2008.
- [22] S.J. Kim, B. Born, M. Havenith, and M. Gruebele. *Real-time detection of protein-water dynamics upon protein folding by terahertz absorption spectroscopy*. Angewandte Chemie International Edition, 47(34):6486–6489, 2008.
- [23] J. Xu, K.W. Plaxco, and S.J. Allen. *Probing the collective vibrational dynamics of a protein in liquid water by terahertz absorption spectroscopy*. protein Science, 15(5):1175–1181, 2006.
- [24] E. Castro-Camus and MB Johnston. *Conformational changes of photoactive yellow protein monitored by terahertz spectroscopy*. Chemical Physics Letters, 455(4):289–292, 2008.

-
- [25] Paul A. George, Wallace Hui, Farhan Rana, Benjamin G. Hawkins, A. Ezekiel Smith, and Brian J. Kirby. *Microfluidic devices for terahertz spectroscopy of biomolecules*. OPTICS EXPRESS, 16(3):1577–1582, FEB 4 2008.
- [26] Christopher D. Stoik, Matthew J. Bohn, and James L. Blackshire. *Nondestructive evaluation of aircraft composites using transmissive terahertz time domain spectroscopy*. OPTICS EXPRESS, 16(21):17039–17051, OCT 13 2008.
- [27] J.F. Federici, B. Schulkin, F. Huang, D. Gary, R. Barat, F. Oliveira, and D. Zimdars. *Thz imaging and sensing for security applications-explosives, weapons and drugs*. Semiconductor Science and Technology, 20:S266, 2005.
- [28] Peter Uhd Jepsen, David G. Cooke, and Martin Koch. *Terahertz spectroscopy and imaging - modern techniques and applications*. LASER & PHOTONICS REVIEWS, 5(1):124–166, JAN 2011.
- [29] W. Fan. *Broadband terahertz spectroscopy*. Chinese Optics Letters, 9(11):110008, 2011.
- [30] JM Chamberlain. *Where optics meets electronics: recent progress in decreasing the terahertz gap*. PHILOSOPHICAL TRANSACTIONS OF THE ROYAL SOCIETY A-MATHEMATICAL PHYSICAL AND ENGINEERING SCIENCES, 362(1815):199–211, FEB 15 2004. Discussion Meeting on the Terahertz Gap, ROYAL SOC, LONDON, ENGLAND, JUN 04-05, 2003.
- [31] J.F. Federici. *Review of moisture and liquid detection and mapping using terahertz imaging*. Journal of Infrared, Millimeter and Terahertz Waves, pages 1–30, 2012.
- [32] K. Sakai. *Terahertz Optoelectronics*. Topics in Applied Physics. Springer, 2005.
- [33] M. Tani, P. Gu, K. Sakai, H. Kitahara, and M. Suenaga. *Thz wave generation by difference frequency mixing in photonic crystal cavity*. Technical report, DTIC Document, 2000.
- [34] J.A. Hejase, E.J. Rothwell, and P. Chahal. *Self-calibrating technique for terahertz time-domain material parameter extraction*. JOSA A, 28(12):2561–2567, 2011.
- [35] X. Yin, B.W.H. Ng, and D. Abbott. *Terahertz Imaging for Biomedical Applications: Pattern Recognition and Tomographic Reconstruction*. Springer, 2012.
- [36] Q. Chang, D. Yang, and L. Wang. *Broadband thz generation from photoconductive antenna*. In *Progress In Electromagnetic Research Symposium*, 2005.
- [37] J. Diao, F. Yang, L. Du, J. Ou Yang, and P. Yang. *Enhancing terahertz radiation from dipole photoconductive antenna by blending tips*. Progress In Electromagnetics Research, 25:127–134, 2011.

- [38] Xi-Cheng Zhang, Jingzhou Xu, Xi-Cheng Zhang, and Jingzhou Xu. Generation and detection of thz waves. In *Introduction to THz Wave Photonics*, pages 27–48. Springer US, 2010. 10.1007/978-1-4419-0978-7₂.
- [39] M Tani, M Herrmann, and K Sakai. *Generation and detection of terahertz pulsed radiation with photoconductive antennas and its application to imaging*. MEASUREMENT SCIENCE & TECHNOLOGY, 13(11):1739–1745, NOV 2002.
- [40] K. MIN, K. Taylor, A. Bettermann, and W. DANIEL. *Spectroscopy with electronic terahertz techniques for chemical and biological sensing*. International journal of high speed electronics and systems, 13(04):937–950, 2003.
- [41] Peter Uhd Jepsen, David G. Cooke, and Martin Koch. *Terahertz spectroscopy and imaging - modern techniques and applications*. LASER & PHOTONICS REVIEWS, 5(1):124–166, JAN 2011.
- [42] Paul A. George. *An overview to terahertz spectroscopy*. ISPOPTICS, 1:2, 2008.
- [43] L. Duvillaret, F. Garet, and J.L. Coutaz. *A reliable method for extraction of material parameters in terahertz time-domain spectroscopy*. Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of, 2(3):739–746, 1996.
- [44] Yun-Shik Lee. *Principles of Terahertz Science and Technology*. Springer, 2009.
- [45] R.M. Pampín and R.J.M. Pampín. *Producción Limpia en la Industria de Curtiembre*. Universidade de Santiago de Compostela, 2007.
- [46] F. Ellrich, M. Herrmann, J. Jonuscheit, M. Theuer, G. Torosyan, D. Molter, S. Wiegand, S. Wohnsiedler, and R. Beigang. Terahertz time domain spectroscopy for nondestructive testing and sensing applications. In *Laser Applications to Chemical, Security and Environmental Analysis*. Optical Society of America, 2010.
- [47] L. Duvillaret, F. Garet, and J.L. Coutaz. *Highly precise determination of optical constants and sample thickness in terahertz time-domain spectroscopy*. Applied optics, 38(2):409–415, 1999.