

2017

UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUCUMÁN
facet
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y TECNOLOGÍA



Caracterización Dieléctrica y Reológica de Ceras de Caña de Azúcar

Autora: Analía M. Cabalín

Directora: Dra. Magdalena Mechetti

Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología

Universidad Nacional de Tucumán

Tesis de
Licenciatura en
Física



*A todos los que hicieron posible la
realización de este trabajo,
¡Gracias Totales!*

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN GENERAL	5
CAPITULO I: ANTECEDENTES	8
I.1 CERAS VEGETALES.....	8
I.2 USOS DE LAS CERAS Y DERIVADOS	11
Usos de las ceras	11
Ceras vegetales	11
I.3 OBTENCIÓN DE CERAS DE CAÑA DE AZÚCAR	12
Refinación de la cera.....	14
Obtención de alcoholes.....	15
I.4 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS.....	15
Caracterización química de ceras de caña de azúcar.....	15
Propiedades reológicas de ceras de caña de azúcar	16
CAPÍTULO II: PROPIEDADES DIELECTRICAS.....	18
II.1. CONCEPTOS BÁSICOS	18
Dipolo eléctrico	18
Polarización	19
Polarizabilidad.....	19
II.2 MODELOS PARA LA POLARIZABILIDAD ELECTRÓNICA.....	20
Aproximación Cuántica	20
Modelos elementales para átomos y moléculas esféricos.....	21
Modelos elementales para átomos y moléculas no esféricos.....	24
II.3 TEORÍAS ESTADÍSTICAS PARA LA ORIENTACIÓN DE DIPOLOS CON UN CAMPO APLICADO	26
Teoría de Langevin	26
II.4 TEORÍAS QUE RELACIONAN MAGNITUDES MOLECULARES CON MAGNITUDES MACROSCÓPICAS.....	29
Fases diluidas.....	29
II.5 TEORÍAS DE LA PERMITIVIDAD ESTÁTICA.....	31
Teoría de Debye.....	31
Teoría de Onsager.....	34
Teoría de Kirkwood.....	36

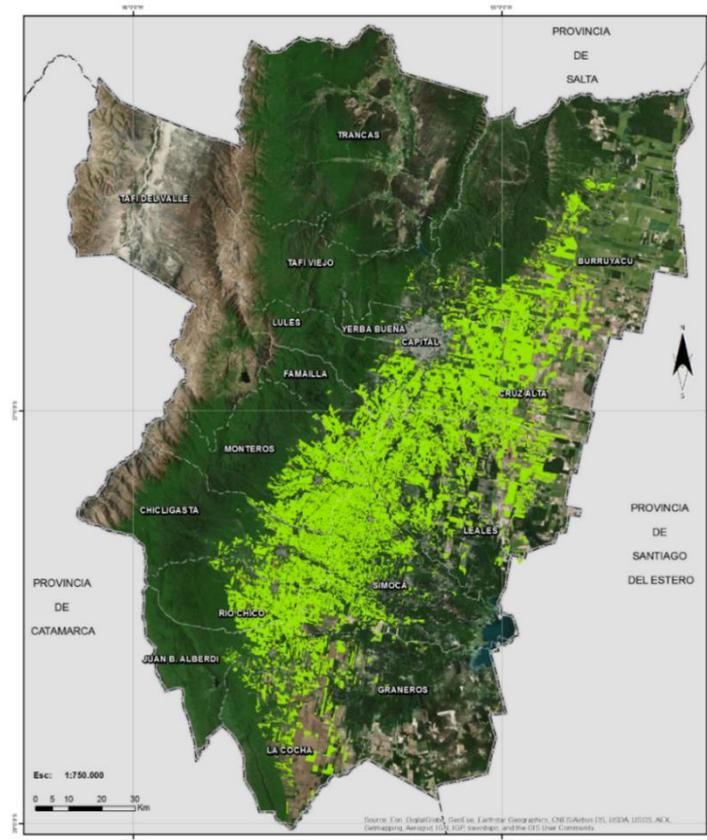
Teoría de Fröhlich	37
II.6 LA PERMITIVIDAD COMPLEJA.....	38
Definiciones de ϵ^* y σ^* . Propagación de una onda electromagnética.....	38
II.7 TEORÍA MACROSCÓPICA DE LA DISPERSIÓN DIELECTRICA	40
II.8. REPRESENTACIÓN DE LA PERMITIVIDAD EN EL PLANO COMPLEJO	42
Modelo de Debye	42
Modelo de Cole-Cole	43
Modelo de Cole-Davison.....	43
Modelo de Havriliak-Negami	44
CAPITULO III: PROPIEDADES REOLÓGICAS	46
III.1 CONCEPTOS BÁSICOS.....	46
Fluidos y sólidos	46
Viscosidad	47
III.2 REOLOGÍA	49
III.3 CLASIFICACION DE LOS FLUIDOS	51
Fluidos Newtonianos.....	51
Fluidos no-Newtonianos	52
III.4 MODELOS REOLÓGICOS	55
Modelo plástico de Bingham	55
Modelo de Ostwald – de Waele (ley de potencia).....	56
Modelo de Herschel-Bulkley	56
CAPITULO IV: PARTE EXPERIMENTAL.....	58
IV.1 MATERIA PRIMA.....	58
IV.2 MÉTODOS DE EXTRACCIÓN.....	58
IV.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN EN EL INFRARROJO	60
IV.4 CROMATOGRAFÍA GASEOSA DEL ETANOL.....	62
CAPÍTULO V: MEDICIONES DE LAS PROPIEDADES DIELECTRICAS.....	64
Características de las celdas	64
V.1. MÉTODOS PARA EL CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS.....	66
V.2 SUSPENSIONES DE CERA DE CUTÍCULA EN TOLUENO	70
V.3 SOLUCIONES DE CERAS EN ETANOL	78
V.4 ESTUDIOS EN CERAS SÓLIDAS	83
V.5 APLICACIÓN DE MODELOS DIELECTRICOS	87

Comparación entre los parámetros obtenidos.....	98
CAPÍTULO VI: MEDICIONES DE PROPIEDADES REOLÓGICAS.....	100
CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES	109
Difusión de resultados.....	111
BIBLIOGRAFÍA	112
APENDICE 1	115
APENDICE 2	140
APÉNDICE 3	143

CARACTERIZACIÓN DIELECTRICA Y REOLOGICA DE CERAS DE CAÑA DE AZÚCAR

INTRODUCCIÓN GENERAL

La provincia de Tucumán es una de las principales productoras de caña de azúcar y el único aprovechamiento de este cultivo es en la producción de azúcar para el mercado interno y la exportación. Otros subproductos como los melados se comercializan a baja escala y su consumo no está muy arraigado en la población.



- Caña de azúcar.

Sistema de coordenadas: POSGAR 1998 Argentina Zona 3. Proyección: Transverse Mercator.

Fuente: Estación Experimental Agroindustrial Obispo Colombes (EEAOC); Año 2015

La cera de caña de azúcar, que puede obtenerse tanto de la cutícula como de la cachaza, a veces hasta se desconoce que existe como subproducto a pesar de tener un amplio espectro de aplicaciones industriales, medicinales, cosméticas, etc. y es por esta razón que resulta de interés caracterizar sus propiedades físicas y químicas. En particular existen datos en la literatura sobre las propiedades farmacológicas como cicatrizante y antiinflamatorio del extracto etanólico de derivados de la caña de azúcar (Carbajal et. al. 1998). Sin embargo, no se han encontrado en la literatura datos referidos al estudio de las propiedades dieléctricas de estas sustancias derivadas de la caña de azúcar, que se caracterizan por su alto contenido en ésteres, ácidos grasos y alcoholes de alto peso molecular como tetracosanol, hexacosanol, octacosanol y triacosanol (Castro, 1995), los cuales parecen estar implicados en la acción antiinflamatoria de los extractos.

La espectroscopía dieléctrica de baja frecuencia permite determinar la permitividad y la conductividad de las sustancias y también monitorear la influencia de factores intrínsecos y extrínsecos (estructura molecular, estado de agregación del material, temperatura, presión, frecuencia e intensidad del campo aplicado) en el proceso de elaboración del producto para su uso terapéutico y la conservación del mismo. Algunas sustancias pueden presentar diversas zonas de relajación dieléctrica. El comportamiento dieléctrico conduce a determinar la solubilidad de los principios activos a fin de seleccionar un solvente o vehículo apropiado y estudiar procesos de degradación, por ejemplo.

La reología estudia las propiedades de flujo de fluidos (newtonianos y no-newtonianos) y también la deformación de sólidos cuando se someten a la acción de una fuerza. El conocimiento de las propiedades reológicas de los fluidos es muy importante porque están relacionadas con propiedades como consistencia, sabor y también con la manipulación del producto durante las etapas de producción, transporte y almacenamiento. Los parámetros reológicos son un reflejo de las interacciones (tanto de origen hidrodinámico como de fuerzas superficiales) y de la estructura de los componentes. Uno de los factores importantes en la caracterización de fluidos, es la viscoelasticidad que, en función de la velocidad de deformación, da información sobre el tipo de fluido de que se trata. La viscosidad

puede cambiar debido a factores extrínsecos y es en este sentido una magnitud importante en el estudio de la producción y degradación de los productos terapéuticos, alimenticios, biológicos, entre otros.

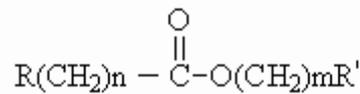
En este trabajo se estudian las propiedades eléctricas a baja frecuencia, permitividad y conductividad (McDonald, 1987) así como las propiedades reológicas de ceras de caña obtenidas a partir de cachaza y de cutícula de las mismas.

PRIMERA PARTE

CAPITULO I: ANTECEDENTES

I.1 CERAS VEGETALES

Las ceras son mezclas de ésteres de alto peso molecular, constituidas por ácidos grasos y alcoholes mono-hidroxilados; son abundantes en la naturaleza; las mismas pueden ser obtenidas de fuentes animales y vegetales, ejemplos de ellas la cera de abeja, la cera de carnauba, la lanolina. En los árboles forestales se puede encontrar la cera del follaje de conífera y de varios tipos de latifolias.



Figural.1 Estructura general de una cera

Las propiedades y composición química de las ceras vegetales se asemejan a la de la *cera de abejas*. Son sólidas, y en su composición entran principalmente alcoholes de cadena larga, tienen cantidades mayores o menores, según el caso, de ácidos grasos libres, hidrocarburos saturados y pequeñas cantidades de glicéridos (Font Quer, 1979).

Aunque a veces se utiliza el término “cera” a hidrocarburos formados por mezclas de parafinas sólidas, se emplea más adecuadamente a sustancias formadas por ésteres derivados de mono-alcoholes superiores del alcohol metílico, combinadas con ácidos grasos (Trease et. al., 1988).

Existen distintas ceras vegetales, entre las que podemos mencionar:

- Cera de Carnauba: se obtiene de las hojas de *Copernicia prunifera* o *cerífera*, que es una palmera típica del nordeste de Brasil, es una cera dura, verdoso-amarilla, en general insípida e inodora (Bruneton et. al., 2001).

La cera de carnauba contiene principalmente ésteres de ácidos grasos (80-85 %), alcoholes grasos (10 a 15 %), ácidos (3 a 6 %) e hidrocarburos (1 a 3 %), dioles

esterificados grasos (cerca 20 %), ácidos grasos hidroxilados (cerca del 6 %) y ácido cinámico (cerca de 10 %). El ácido cinámico, es un antioxidante, puede ser hidroxilado o metoxilado.



Figura 1.2 *Copernicia prunifera*. Conocida como carnaúba, Palma carnaúba o carnaubeira

- Cera de Jojoba: se extrae de la semilla de esta planta, que es un arbusto leñoso extendido en regiones desérticas en el sudoeste de EE. UU. y norte de México, y se cultiva en América de Sur, Israel, y en algunas zonas de África. La cera es líquida por encima de los 10°C y es poco oxidable. Está constituida principalmente por ésteres que implican a los ácidos eicosenoico y docosenoico y por alcoholes en C₂₀ (eicosenol) y en C₂₂ (docosenol).
- Cera de Caña de Azúcar: se encuentra principalmente en la cutícula de la caña, en forma de pequeñas vírgulas ceras (Font Quer, 1979) que son pequeños bastoncitos perpendiculares a la superficie cuticular; la cual es hidrófoba, se opone a la pérdida de agua, controla los cambios gaseosos y participa en la protección contra agentes patógenos (Lishtvan et. al.1987), pero también puede extraerse, del bagazo (masa comprimida), y de la cachaza (residuo industrial) en menor proporción.

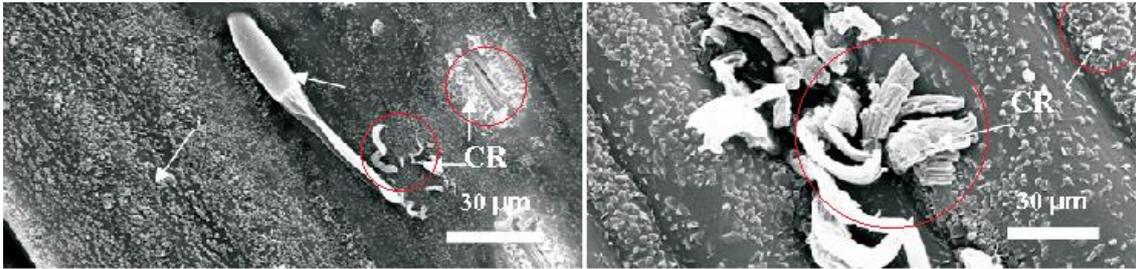


Figura 1.3 Detalle de las vírgulas ceras de cutícula en distintas etapas de desarrollo. CR: cera

Fuente: Ferreira et al. , 2005

La cera de caña de azúcar está constituida por: 35,5% de ácidos grasos y 60% de materia no saponificable. Los ácidos comprenden 15% de ácidos volátiles, 15% de ácidos grasos solubles en carbonato de sodio y 70% de ácidos no volátiles, a su vez están constituidos por 22% de hidroxiaácidos y 56% de ácidos grasos normales. Estos últimos contienen 5,8% de ácido oleico, 2% de ácido linoléico, 24,5% de ácidos de 14 a 24 átomos de carbono y 68,2% de ácidos de 28 a 30 átomos de carbono. La materia no saponificable contiene 2,7% de hidrocarburos, 72,1% de alcoholes de los cuales la mayor parte es alcohol mirisílico y 17,1% de esteroides, de los cuales se ha aislado stigmaterol y sitosferol. (ICIDCA, 1980)



Figura 1.4 *Saccharum Officinarum. L* o Caña de azúcar

I.2 USOS DE LAS CERAS Y DERIVADOS

Usos de las ceras

Las ceras se han utilizado tradicionalmente para hacer velas, para encerar maderas, papel, telas y cuero, como conservante e impermeabilizante. Es utilizada como material dieléctrico en virtud de que es aislante. (Montaner y Simón, 1898)

En cosmética, en forma de cremas o de ungüentos, debido a las propiedades antiinflamatorias y cicatrizantes de muchos de sus componentes. Otra aplicación cosmética es como depilatorio.

En la era industrial se la utilizó para la confección de figuras en los famosos museos de cera que existen en gran parte del mundo. Son muchos los pintores que utilizaron mezclas de cera y miel en sus óleos, desde la antigüedad hasta la edad moderna. También fueron utilizadas tablillas de cera para escribir sobre ellas o para recubrir escritos. En la época medieval, se usaba para confeccionar pasta para los sellos. Desde el Renacimiento, se emplea la cera para la especialidad artística de la ceroplástica. En la fundición es utilizada para la construcción de moldes y vaciados, tanto en forma positiva como negativa en una técnica denominada microfusión.

Ceras vegetales

Los productos naturales brindan una gran posibilidad de uso en el campo terapéutico y la atención primaria de la salud a nivel mundial, así como en la industria energética (biocombustibles) y alimenticia.

La cera de Carnauba se utiliza en farmacotecnia para el pulido del recubrimiento de comprimidos, también en la industria agroalimentaria (Lishtvan et. al., 1987) y en manufactura de velas y cremas de calzados. La cera de Joroba se suele utilizar en cosméticos, pero debido a algunas de sus características, está prohibido su empleo en alimentación.

Las ceras derivadas de la caña de azúcar se pueden utilizar en productos farmacéuticos, lacas recubrimientos, cosméticos y abonos (Tillan Capó et. al. 2002). Existen datos en la literatura sobre propiedades farmacológicas como cicatrizante y antiinflamatorio del extracto etanólico de derivados de la caña de azúcar (Tillan Capó et. al., 2002), de turba (Lishtvan et. al., 1987), y también en los alcoholes de

alto peso molecular (contriacontanol, octacosanol, dotriacontanol, tetracosanol) aislados y purificados de la cera de abeja (Carbajal et. al., 1998).

De la gran variedad de derivados de la caña, quizás el producto que más popularidad conquistó internacionalmente a fines del siglo XX fue el policosanol o PPG, descubierto y elaborado en laboratorios cubanos. El PPG demostró tener actividad como regulador del metabolismo de las grasas, entre ellas el colesterol, por lo que se usa como suplemento alimenticio para personas en situaciones de especial esfuerzo o desgaste físico.

El policosanol se puede extraer a partir de la cera de la caña de azúcar, y está constituido por ocho alcoholes alifáticos primarios de cadena larga, también llamados alcoholes grasos, dentro de los cuales su componente más abundante es el 1-octacosanol [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{CH}_2\text{O}_{14}$] seguido de 1-triacontanol y 1-hexacosanol, así como otros alcoholes en menor proporción (1-tetracosanol, 1-heptacosanol, 1-nonacosanol, 1-dotriacontanol y el 1-tetratriacontanol). Este producto derivado de la cera de la caña de azúcar tiene propiedades hipocolesterolemizantes con efecto antiplaquetarios concomitante, cuya eficacia, seguridad y tolerabilidad han sido probadas en pacientes con hipercolesterolemia del tipo II, así como en pacientes con hipercolesterolemia secundaria asociada a la Diabetes Mellitus de Tipo 2 y en pacientes con múltiples factores de riesgo coronario (Sierra Pérez et. al. 2005), (Liu et. al. 2012)

Un uso tecnológico actual importante de ceras vegetales es, mezclada con polímeros que pueden aumentar la conductividad, como composites para dispositivos electrónicos (Mariz et. al. 2003).

I.3 OBTENCIÓN DE CERAS DE CAÑA DE AZÚCAR

La obtención de cera a partir de residuos de la caña de azúcar (*Saccharum Officinarum. L*) a escala técnica se conoció a comienzos de la década de 1940.

En 1916 la firma inglesa Rose Dows and Thomson, propuso el proceso de Merz, que consiste en la extracción sucesiva de la fracción aceitosa y de la cera dura presentes en la cachaza. Para extraer la fracción grasa se utiliza heptano entre 15 - 20° C,

posteriormente el solvente es calentado a 105° C para extraer la fracción de cera dura. La ventaja de este proceso es que el mismo solvente es usado en la extracción de ambas fracciones, la posible desventaja es el secado de la cachaza. ⁽¹⁾

Posteriormente, en 1940 Sweenson patentó un proceso para la extracción de la cera cruda contenida en la cachaza húmeda utilizando una columna de platos perforados. Una serie de brazos unidos a un eje central producen agitación en el interior de la columna. Una corriente de heptano a 100-110 °C entra por la parte inferior, fluye hacia arriba y sale por la parte superior de la columna en forma de solución de cera-heptano. Posteriormente pasa a un sistema de recuperación. La desventaja es el esquema de contacto debido a que el agua obstaculiza la extracción. ⁽¹⁾

Generalmente se realizan estas extracciones mediante el uso de solventes adecuados, a partir de bagazo de caña de azúcar con bencina de extracción o benceno (Fischer et. al., 1958), también se demostró que el tolueno y el alcohol etílico son solventes apropiados.

Un método de extracción de cera de la cachaza (que es el residuo húmedo de la clarificación del jugo de caña), consiste en someterla a un proceso de extracción líquido-líquido a contracorriente, con heptano o hexano en una torre de platos perforados. De una tonelada de caña de azúcar, se pueden recuperar 900 gr de cera con este método (Spencer et. al., 1967).

En 1995, Wohlfahrt L, presentó un procedimiento para la obtención y refinación industrial de cera a partir de la cachaza seca. La extracción se efectúa en un extractor de percolación utilizando solventes alifáticos como n-hexano y n-heptano. El proceso se realiza a una temperatura menor que la temperatura de ebullición del solvente, manteniendo una relación de masas de 1:5 (cachaza: solvente). Las fracciones de cera se precipitan mediante el enfriamiento escalonado del extracto y el solvente con residuos se recircula al proceso. (Wohlfahrt L., et al, 1995)

La otra posibilidad es a partir de la cutícula de la caña, mediante una separación mecánica de la cutícula de la caña, seguida de una extracción con solventes (García et. al., 2003).

La separación mecánica de la cutícula de la caña se realiza industrialmente con máquinas separadoras de cuchillas muy diferentes a las tecnologías de molinos para

exprimir la caña. Estas máquinas, tienen como principal objetivo preservar todo el potencial de cada componente del tallo de la planta.

Una vez separada la cutícula se puede realizar la extracción de la cera mediante dos métodos:

- Utilizando un extractor Soxhlet
- Mediante un extractor SOXTEC Tecator HT-6

Estos dos extractores se pueden usar con solventes orgánicos; en el caso consultado en literatura se usaron Éter de Petróleo, Tolueno, y Tricloroetileno.

Refinación de la cera

Sweenson (1940) realizó estudios para la refinación de cera cruda por fraccionamiento con acetona. El método empleado para la refinación está basado en el proceso para eliminar la parafina de los aceites lubricantes producidos del petróleo, diferenciándose del mismo debido a que en la refinación de la cera de caña es necesario eliminar una fracción resinosa, además del aceite, llevándose a cabo en las siguientes etapas: ⁽¹⁾

- Eliminación de la fracción aceitosa soluble en acetona, a 25° C.
- Eliminación de la fracción resinosa insoluble en acetona, a 90° – 100 C.

Entre los años 1970-1980 Cuba fue uno de los países que incursionaron en la refinación de cera cruda en forma experimental, utilizando etanol como solvente de refinación con el que se obtenía cera refinada, aceite y resina

Para la cera cruda se probó un proceso de separación que se realizó en base a la diferencia de solubilidad de estas fracciones en etanol a diferentes temperaturas. La cera cruda fundida se mezcla con etanol frío para separar el aceite, después se mezcla con etanol a 80°C, obteniéndose en el extracto la fase rica en cera y en el refinado la fracción rica en resina. (Díaz et al, 2000)

Obtención de alcoholes

El policosanol obtenido a partir de la cera de caña de azúcar ha sido estudiado por diversos autores con el objetivo de conocer su composición y características. En la mayoría de los casos estos compuestos son obtenidos por saponificación.

Otro método para la obtención de alcoholes grasos a partir de la cera cuticular de la caña de azúcar, consiste en la saponificación homogénea con hidróxido de potasio en medio alcohólico, seguido de una esterificación del material insaponificable y posteriormente una destilación. (Horn et al., 1957)

En otro trabajo, (Lamberton, 1965) se propone un proceso de saponificación similar al anterior para la síntesis de los alcoholes, en el cual se desarrolla una separación por cromatografía de columna sobre alúmina, obteniéndose 3 fracciones: una minoritaria de hidrocarburos, otra de compuestos carboxílicos y carbonílicos conjugados y una tercera fracción con los alcoholes.

Otros investigadores (Martínez et al, 2002), realizaron una caracterización de los compuestos que se encuentran en la cera obtenida de la cachaza de caña de azúcar. Los alcoholes alifáticos de cadena larga y los ácidos grasos se obtuvieron por saponificación de la cera cruda utilizando NaOH en 25% (vol.) de exceso y etanol al 95%. La cantidad de NaOH se calculó con respecto al índice de saponificación. Al término de la reacción se realizó una purificación de la mezcla saponificada mediante filtraciones a presión reducida y secado a 50° C. De esta metodología se tuvo como resultado un útil procedimiento para aprovechar la cachaza como fuente de alcoholes de alto peso molecular, ácidos grasos y fitoesteres.

I.4 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Caracterización química de ceras de caña de azúcar

Una caracterización química de las ceras de origen vegetal, en general, viene dada por la determinación de los índices de acidez, de saponificación, de yodo, así como los porcentajes de resinas, aceite, alcoholes C₂₂ -C₂₃ y ácidos grasos libres.

El índice de saponificación se define como el peso en miligramos de hidróxido de potasio necesario para saponificar 1 gramo de grasa. El índice de yodo determina la tendencia al enranciamiento, es una medida del grado medio de insaturación de

ciertas sustancias orgánicas, expresado como centigramos de yodo absorbidos, bajo condiciones determinadas, por cada gramo de sustancia. El índice de acidez de la cera se define como los mg de KOH necesarios para neutralizar los ácidos contenidos en un gramo de grasa. En la Tabla I.1 se dan algunos valores de referencia encontrados en la literatura.

Materiales	Índice de acidez [mg KOH/g]	Índice de saponificación [mg KOH/g]	Índice de yodo
Cera de carnauba *	4-7	79-95	10-14
Cera vegetal *	---	191-202	---
Cera de abeja *	18-24	70-80 (índice de éster)	8-11
Cera de caña de azúcar #	19-31	71-106	16-28

Tabla I.1 (* Bruneton 2001# Castro 1995).

Propiedades reológicas de ceras de caña de azúcar

En la literatura este tema es un área de vacancia. Sólo se ha encontrado un trabajo sobre estudio de propiedades reológicas de cera de caña de azúcar, realizados en cera cruda, cera refinada y resina de caña, donde los autores han encontrado un comportamiento de flujo del tipo plástico Bingham, aunque con un esfuerzo cortante inicial relativamente pequeño (Remedios Castañeda et. al. 2001).

También se observa en estos estudios, que los valores de la viscosidad de las ceras analizadas aumentan con el incremento del contenido de resina.

Así mismo, estudiaron la influencia de la temperatura en la viscosidad aparente, como puede observarse en la figura I.4, en la que se grafica la variación de la viscosidad aparente de una fracción de cera con la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) para diferentes temperaturas.

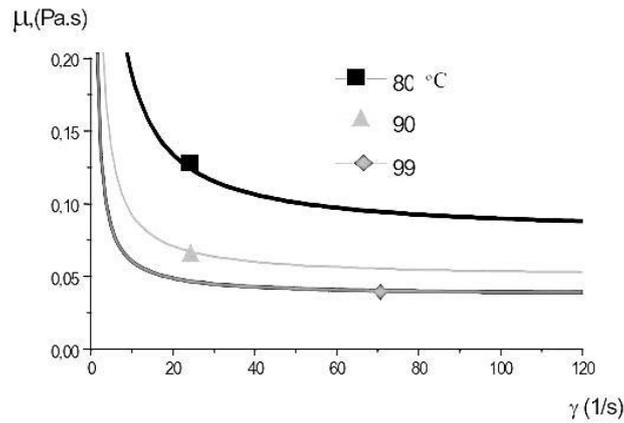


Figura 1.4 Viscosidad aparente μ vs. Γ

(Fuente: Remedios Castañeda et. al. 2001)

Los autores han encontrado que estos materiales experimentan un comportamiento no-newtoniano, pudiendo ser ajustados a un plástico Bingham, donde la viscosidad depende, entre otras, de la temperatura, de la composición (contenidos de cera, aceite y resina en las diferentes fracciones con que se opera en las plantas), y además, del gradiente de velocidad aplicado.

Sin embargo, en la literatura universal no se encontraron estudios sobre propiedades dieléctricas de ceras de caña de azúcar, aunque sí de otras ceras como carnauba en composite con polianilina (Neto et al., 2003), ceras de abeja (Juárez, 2013), cera de parafina. Esta también es un área de vacancia.

CAPÍTULO II: PROPIEDADES DIELECTRICAS

II.1. CONCEPTOS BÁSICOS

Se denominan *dieléctricos* a los materiales aislantes. Un dieléctrico ideal no posee cargas libres, sin embargo todos los medios materiales se componen de moléculas, y estas a su vez contienen partículas cargadas, por ello las moléculas se ven afectadas por la presencia de un campo eléctrico externo, produciéndose dentro de ellas pequeños desplazamientos de las partículas cargadas que las componen, lo que origina un cambio en la configuración de la carga.

Si un elemento de volumen de un material dieléctrico, cuya carga neta es igual a cero, se somete a un campo eléctrico, se produce una separación entre cargas positivas y negativas y el elemento de volumen se caracterizará por un momento dipolar eléctrico. (Reitz et. al., 1987)

Dipolo eléctrico

Un dipolo eléctrico es un sistema formado por dos cargas iguales y de signo opuesto, separadas por una distancia muy pequeña (del orden de 10^{-10} m aproximadamente). El potencial eléctrico $V(r)$ generado por esta distribución de carga se puede calcular de manera aproximada mediante un desarrollo multipolar, cuyo resultado para un dipolo en el vacío formado por dos cargas de valor q y $-q$, separados por una distancia l , se muestra a continuación:

$$V(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{(r - r')l}{|r - r'|^3} \quad \text{II.1. 1}$$

Y a partir del potencial se puede obtener la expresión para el campo eléctrico ya que:

$$E(r) = -grad U(r) \quad \text{II.1. 2}$$

$$E(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{3(r - r')p}{|r - r'|^5} (r - r') - \frac{p}{|r - r'|^3} \right] \quad \text{II.1. 3}$$

Donde $p=q.l$

Polarización

Se tiene un elemento de volumen de un material dieléctrico, cuya carga neta es igual a cero. Si se somete este material a un campo eléctrico, se produce una separación entre cargas positivas y negativas, y el elemento de volumen se caracterizará por un momento dipolar eléctrico:

$$\Delta p = \int_{\Delta V} r \cdot dq \quad \text{II.1. 4}$$

Donde Δp es el cambio del momento dipolar eléctrico, ΔV el elemento de volumen, r la coordenada espacial y, dq el elemento de carga.

Como Δp depende del volumen que se tome, es más conveniente trabajar con P :

$$P = \frac{\Delta p}{\Delta V} \quad \text{II.1. 5}$$

Más estrictamente P debe definirse como el límite cuando el volumen tiende a cero (se hace muy pequeño), desde el punto de vista macroscópico. Así P se transforma en una función puntual $P(x, y, z)$ y se denomina polarización eléctrica.

Polarizabilidad

La relación entre el campo eléctrico (E) aplicado y el momento dipolar inducido, μ , en una partícula (átomo, ion, molécula) es directamente proporcional:

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad \text{II.1. 6}$$

También se tiene la siguiente relación:

$$\Delta U = \frac{1}{2} \alpha E^2 \quad \text{II.1. 7}$$

Donde el factor α es por definición la *polarizabilidad* de la partícula.

Si la partícula tiene simetría esférica, el momento inducido está en la misma dirección del campo eléctrico aplicado, y en este caso α es un escalar.

Pero generalmente las moléculas no tienen simetría esférica, y en este caso el momento inducido no es paralelo al campo, y la polarizabilidad es un tensor de segundo grado respecto a los ejes principales de la molécula. Este tensor tiene tres valores característicos: α_1 , α_2 y α_3 . (Reitz et. al., 1987)

La Polarización, es un concepto macroscópico; mientras que la Polarizabilidad es un concepto microscópico.

II.2 MODELOS PARA LA POLARIZABILIDAD ELECTRÓNICA

Aproximación Cuántica

Se considera un sistema atómico formado por un núcleo positivo rodeado de Z electrones. Si el sistema se encuentra totalmente aislado, sus niveles de energía serán:

$$U_1^0, U_2^0, \dots, U_j^0, U_k^0, \dots \quad \text{II.2.1}$$

Luego si se tiene la presencia de un campo eléctrico, que actuará como una perturbación en el sistema, los niveles de energía serán:

$$U_1, U_2, \dots, U_j, U_k, \dots \quad \text{II.2.2}$$

Para encontrar estos niveles de energía, se sabe que la energía potencial (perturbación) que produce la interacción del campo aplicado E con un electrón i , de carga $-e$, del sistema es:

$$U_{pert} = -e \cdot \vec{E} \cdot \vec{x}_i \quad \text{II.2.3}$$

$$U_{pert} = -e \cdot E \cdot x_i \quad \text{II.2.4}$$

Donde x_i es la distancia que se desplaza un electrón i con la aplicación de campo. El producto escalar es simplemente igual al producto de las normas, porque E y x_i son paralelos.

De manera que la corrección a la energía para la perturbación en primer orden será:

$$U_n^1 = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^{0*} (-e \cdot E \cdot x_i) \Psi_n^0 dV \quad \text{II.2.5}$$

$$U_n^1 = -e \cdot E \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^{0*} x_i \Psi_n^0 dV \quad \text{II.2.6}$$

$$U_n^1 = 0 \quad \text{II.2.7}$$

La integral es igual a cero porque es impar en todo el espacio. De modo que la perturbación en primer orden es nula, por lo que hay que calcular la de segundo orden.

$$U_n^2 = \sum_{i \neq n} \frac{|U_{pert,ni}|^2}{U_n^0 - U_i^0} \quad \text{II.2.8}$$

Donde

$$U_{pert,ni} = E \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^{0*}(-e \cdot x) \Psi_i^0 dV \quad \text{II.2.9}$$

Entonces

$$\Delta U_j = \sum_{i \neq j} E^2 \frac{(\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_j^{0*}(-e \cdot E \cdot x) \Psi_k^0 dV)^2}{U_k^0 - U_j^0} \quad \text{II.2.10}$$

Luego

$$M_{kj} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_j^{0*}(-e \cdot E \cdot x) \Psi_k^0 dV \quad \text{II.2.11}$$

Si

$$\Delta U_j = \frac{1}{2} \alpha E^2 \quad \text{II.2.12}$$

$$U_n^2 = \sum_{i \neq n} \frac{|U_{pert,ni}|^2}{U_n^0 - U_i^0} \quad \text{II.2.13}$$

$$\alpha = 2 \sum_{i \neq j} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_j^{0*} e \cdot x \Psi_i^0 dV}{U_j^0 - U_i^0} \quad \text{II.2.14}$$

Modelos elementales para átomos y moléculas esféricos

Nube electrónica esférica de carga negativa con núcleo puntual.

Se tiene un átomo eléctricamente neutro, con un núcleo puntual de carga (+Q), rodeado por una nube esférica con densidad uniforme de carga negativa, y radio R. En presencia del campo aplicado, el núcleo central se mueve en dirección del campo aplicado una distancia d de su posición inicial. El momento inducido por esta situación ($\mu=Qd$) puede ser expresado en función de ϵ_0 , R y E, igualando la fuerza que hace el campo en el núcleo ($F = QE$), y la fuerza restauradora que está dada por

la parte de carga negativa (-Q) que está encerrada en la pequeña esfera de radio d:
 $q = (d/R)^3Q$.

$$Q\vec{E} = \frac{Qq}{4\pi\epsilon_0 d^2} = \frac{Q^2 d}{4\pi\epsilon_0 R^3} \quad \text{II.2.15}$$

$$\vec{\mu} = Qd = 4\pi\epsilon_0 R^3 \quad \text{II.2.16}$$

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 R^3 \quad \text{II.2.17}$$

Modelo de órbita circular

En este caso se usa el modelo atómico de Bohr. Una carga puntual negativa (-Q) orbita en una trayectoria circular alrededor de una carga positiva (+Q). Si se aplica un campo eléctrico perpendicular al plano de la órbita, el núcleo se desparará del centro a un punto M en el eje. Entonces el momento inducido en este átomo será: ($\mu=Qd$) con $d = |\overline{OM}|$. (Ver figura II.1)

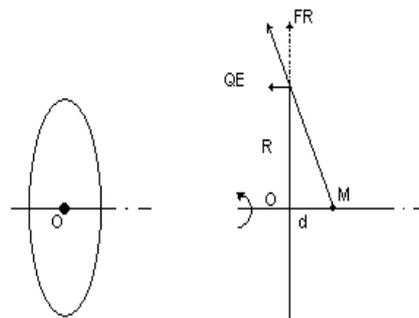


Figura II.1

(Fuente: Coelho, 1979)

La posición de M se puede determinar a partir del diagrama de la figura por relación entre triángulos semejantes:

$$\frac{d}{R} = \frac{QE}{F_R} \quad \text{II.2.18}$$

Donde F_R es la fuerza centrífuga de la carga orbital. La estabilidad de la órbita después de la aplicación del campo eléctrico resulta del balance entre la fuerza atractiva entre el electrón y el núcleo $F = Q^2/4\pi\epsilon_0 R^2$ y la fuerza centrífuga F_R .

Entonces la ecuación de arriba queda:

$$\frac{d}{R} = \frac{4\pi\epsilon_0 R^2 \vec{E}}{Q} \quad \text{II.2.19}$$

Luego:

$$\mu = Qd = 4\pi\epsilon_0 \vec{E} \quad \text{II.2.20}$$

De donde finalmente:

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 R^3 \quad \text{II.2.21}$$

Como puede verse el resultado es el mismo que en el modelo anterior.

En un caso más general, si se considera un conjunto de átomos orientados azarosamente, el promedio de dipolos inducidos en la dirección del campo estará dado por:

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \vec{\mu} \langle \cos^2 \theta \rangle \quad \text{II.2.22}$$

Si el campo no es muy grande no afecta la orientación de los átomos, entonces $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$, y:

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \frac{4}{3} \pi \epsilon_0 R^3 \vec{E} = \epsilon_0 V \vec{E} \quad \text{II.2.23}$$

Donde V es el volumen de la esfera de radio R, entonces la polarizabilidad será:

$$\alpha = \frac{4}{3} \pi \epsilon_0 R^3 = \epsilon_0 V \quad \text{II.2.24}$$

En el otro extremo si se tiene un campo muy grande, todos los dipolos inducidos estarán en la dirección del campo, de modo que $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$ y, $\alpha = 4\pi\epsilon_0 R^3$ como el caso de un sólo átomo.

Esfera de un material con permitividad ϵ

En este modelo el átomo es una esfera de radio R y permitividad ϵ , inmersa en el vacío. Este es un problema de electrostática clásica, para encontrar el valor del potencial dentro y fuera de la esfera se debe resolver la ecuación de Laplace.

El resultado para el potencial fuera de la esfera es:

$$V_e(r) = \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} \frac{R^3}{r^2} \cos \theta E(r) \quad \text{II.2.25}$$

Si se ve esta esfera desde afuera, su comportamiento es el de un dipolo puntual cuyo momento dipolar, es:

$$\vec{\mu} = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} \vec{E} \quad \text{II.2.26}$$

De donde la polarizabilidad será:

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} \quad \text{II.2.27}$$

Modelos elementales para átomos y moléculas no esféricas

Es posible, aunque no elemental, mostrar que la polarizabilidad de una partícula no esférica, como por ejemplo un elipsoide de revolución, depende de la dirección del campo aplicado y, es más grande en la dirección del eje mayor. Como los cálculos para un elipsoide son muy complicados, se lo hará para una molécula biatómica formada por dos átomos esféricos.

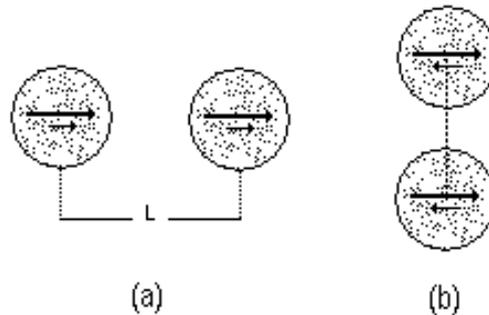


Figura II.2

(Fuente: Coelho, 1979)

Se asumirá que cada átomo por separado se comporta según alguno de los modelos antes descritos, de modo que la polarizabilidad de cada uno es proporcional a su volumen.

En la configuración (a) de la figura II.2, donde el campo aplicado es paralelo al eje molecular, cada átomo experimenta el campo aplicado E y el campo del dipolo inducido μ_1 en el otro átomo, cuya magnitud es:

$$\vec{E}_{\mu_1} = \frac{\vec{\mu}_1}{2\pi\epsilon_0 L^3} \quad \text{II.2.28}$$

Si α es la polarizabilidad de cada átomo entonces:

$$\vec{\mu}_1 = \alpha \left(\vec{E} + \frac{\vec{\mu}_1}{2\pi\epsilon_0 L^3} \right) \quad \text{II.2.29}$$

Si se despeja μ_1

$$\vec{\mu}_1 = \frac{\alpha}{1 - \frac{\alpha}{2\pi\epsilon_0 L^3}} \vec{E} \quad \text{II.2.30}$$

De donde, sumando la polarizabilidad de cada átomo se consigue

$$\alpha_1 = \frac{2\alpha}{1 - \frac{\alpha}{2\pi\epsilon_0 L^3}} > 2\alpha \quad \text{II.2.31}$$

Si se toma el valor de α de alguno de los modelos anteriores, entonces se obtiene:

$$\alpha_1 = \frac{2\alpha}{1 - 2\left(\frac{R}{L}\right)^3} \quad \text{II.2.32}$$

En el caso de la configuración (b), donde el campo aplicado es perpendicular al eje de la molécula, cada átomo experimenta el campo aplicado E, y el campo dipolar de magnitud:

$$\vec{E}_{\mu_2} = \frac{\vec{\mu}_2}{2\pi\epsilon_0 L^3} \quad \text{II.2.33}$$

Antiparalelo a E. Trabajando de forma análoga al primer caso, se encuentra:

$$\alpha_2 = \frac{2\alpha}{1 + \frac{\alpha}{2\pi\epsilon_0 L^3}} > 2\alpha \quad \text{II.2.34}$$

Y usando el mismo modelo que para α_1 :

$$\alpha_2 = \frac{2\alpha}{1 + \left(\frac{R}{L}\right)^3} \quad \text{II.2.35}$$

$$\alpha_1 > \alpha_2 \quad \text{II.2.36}$$

De aquí podemos calcular un parámetro importante para este modelo que es la anisotropía de polarizabilidad:

$$\Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1 \quad \text{II.2.37}$$

$$\Delta\alpha = 2\alpha \left(\frac{1}{1 + \left(\frac{R}{L}\right)^3} - \frac{1}{1 - 2\left(\frac{R}{L}\right)^3} \right) \quad \text{II.2.38}$$

Si $R/L < 1/2$, podemos aceptar que:

$$\Delta\alpha \approx 6\alpha \left(\frac{R}{L}\right)^3 \quad \text{II.2.39}$$

II.3 TEORÍAS ESTADÍSTICAS PARA LA ORIENTACIÓN DE DIPOLOS CON UN CAMPO APLICADO

Teoría de Langevin

Se tiene un conjunto de N moléculas con momento dipolar permanente, en equilibrio térmico a una temperatura T . Al aplicarles un campo eléctrico experimentan un torque que tiende a orientarlas paralelamente al mismo, sin embargo la energía térmica del sistema se opone a este efecto. Por ello cuando se llega al equilibrio no todas las moléculas están perfectamente orientadas en dirección del campo, sino que se tiene una cierta distribución de las orientaciones de los momentos dipolares.

$$\langle \mu_E \rangle = \mu \langle \cos\theta \rangle$$

Donde θ es el ángulo que forman los dipolos con el campo.

Para calcular el momento dipolar resultante (μ_E) de esta distribución, Langevin utiliza la estadística de Boltzmann. A continuación se muestran los supuestos de esta teoría y el resultado.

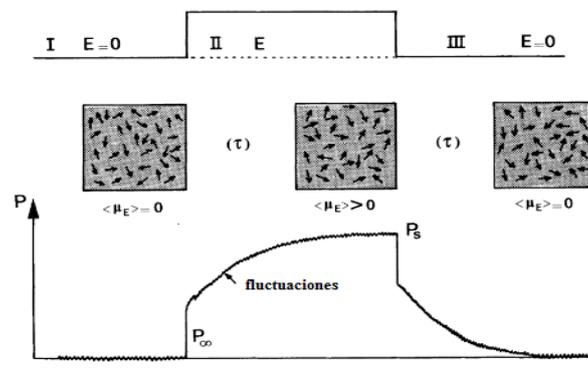


Figura II.3 Orientaciones de los dipolos en un campo eléctrico.

(Fuente: Coelho, 1979)

Supuestos:

- Las moléculas se consideran como dipolos puntuales, que poseen una polarizabilidad isotrópica, es decir que el dipolo inducido por el campo aplicado es paralelo a este y no experimenta torque.
- Se cumple la hipótesis “Hergódica”, es decir que el promedio tomado en un instante “t” de la posición de todo el sistema, es igual al promedio de la posición de una sola molécula en el intervalo de tiempo $(-\infty; t)$
- Los números cuánticos característicos del sistema son tan grandes que, este obedece a la estadística clásica de Maxwell-Boltzmann.

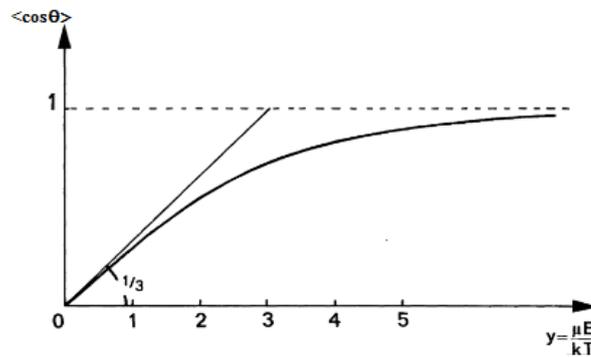


Figura II.4 Representación de la función de Langevin
(Fuente: Coelho,1979)

El último de estos supuestos indica que no se tiene en cuenta el spin de electrón, por lo que esta teoría no se puede aplicar para el paramagnetismo.

De acuerdo a la estadística de M-B, el número relativo de dipolos formando un ángulo entre θ y $(\theta + d\theta)$ con el campo aplicado es:

$$dN = e^{\left[-\frac{w(\theta)}{kT}\right]} 2\pi \cdot \text{sen}\theta \cdot d\theta \quad \text{II.3. 1}$$

Donde $w(\theta)$ es la energía potencial del dipolo con dirección θ , y $\text{sen}\theta \cdot d\theta$ es el ángulo sólido $d\Omega$.

$$w(\theta) = -\mu E \cos\theta \quad \text{II.3. 2}$$

Luego, la función de peso en el promedio de Boltzmann es:

$$\varphi(\theta) = e^{\left(\frac{\mu E}{kT} \cos\theta\right)} \text{sen}\theta \quad \text{II.3. 3}$$

De aquí el promedio del $\cos\theta$ será:

$$\langle \cos\theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \cos\theta e^{\left(\frac{\mu E}{kT} \cos\theta\right)} \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi e^{\left(\frac{\mu E}{kT} \cos\theta\right)} \sin\theta d\theta} \quad \text{II.3. 4}$$

Resolviendo estas integrales, se encuentra:

$$\langle \cos\theta \rangle = \coth\left(\frac{\mu E}{kT}\right) - \frac{kT}{\mu E} \quad \text{II.3. 5}$$

Si se hace el siguiente reemplazo: $y = \mu E/kT$ se tiene:

$$\langle \cos\theta \rangle = \coth y - \frac{1}{y} = L(y) \quad \text{II.3. 6}$$

Donde $L(y)$ es la función de Langevin.

Efectos en la permitividad dieléctrica

La orientación del dipolo contribuye a la polarización del sistema, y esta contribución se denomina *polarización orientacional* \vec{P}_{or} .

Si N es la concentración (número por unidad de volumen) de dipolos en el campo \vec{E} , la polarización orientacional será:

$$\vec{P}_{or} = N \langle \vec{\mu}_E \rangle = N \vec{\mu} \langle \cos\theta \rangle \quad \text{II.3. 7}$$

Ya que $y = \mu E/kT$ es pequeño con respecto a la unidad, podemos decir que $\langle \cos\theta \rangle = \frac{y}{3} - \frac{y^3}{45} + \dots$

Luego realizando distintos desarrollos matemáticos (ver en Coelho, 1969) se llega a:

$$\vec{P}_{or} = \frac{N\mu^2}{3kT} \left(1 - \frac{\mu^2 E^2}{15k^2 T^2} + \dots \right) \vec{E} \quad \text{II.3. 8}$$

Si se aplica un campo no muy intenso, los términos entre paréntesis se reducen a la unidad, y ya que la polarización orientacional es proporcional al campo aplicado, podemos definir la polarizabilidad molecular como:

$$\alpha_{or} = \frac{\mu^2}{3kT} \quad \text{II.3. 9}$$

Procesos de relajación

Los procesos de relajación son probablemente de los más importantes de las interacciones entre campo y materia, por lo menos desde el punto de vista de la física de dieléctrico.

Si continuamos con los supuestos de la teoría de Langevin, y en ese contexto retiramos abruptamente el campo aplicado, todas las fuerzas externas que actuaban sobre los dipolos eléctricos desaparecen instantáneamente, y, por medio de múltiples colisiones, la orientación estadística. Más adelante en éste capítulo se desarrollarán con detalle los procesos de relajación.

II.4 TEORÍAS QUE RELACIONAN MAGNITUDES MOLECULARES CON MAGNITUDES MACROSCÓPICAS

Fases diluidas

En el caso de sustancias en fases diluidas se puede asumir que el campo aplicado es igual al campo que actúa dentro de la molécula. Si esto es válido tenemos que:

$$\vec{P} = (\varepsilon - \varepsilon_0)\vec{E} = N\alpha\vec{E} \quad \text{II.4. 1}$$

Donde los dos primeros términos representan la polarización para el caso macroscópico, y en el tercer término la vemos escrita en términos de la polarizabilidad α , que se usa en los parámetros microscópicos.

También podemos escribirlo como:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + N\alpha \quad \text{II.4. 2}$$

La polarización cuenta con tres componentes:

- La polarización electrónica \vec{P}_e , que surge de los electrones de valencia y ocurre alrededor de 10^{-14} segundos de la aplicación de un campo eléctrico escalón ideal.
- La polarización iónica \vec{P}_i , que está dada por la deformación elástica de las moléculas polares, y se da alrededor de 10^{-12} segundo de aplicado el campo.
- La polarización orientacional \vec{P}_{or} , la cual es más lenta comparada con las otras dos, ya que necesita sólo 10^{-6} segundos para llegar a su estado estable luego de la aplicación del campo.

La polarización orientacional reviste un interés especial, ya que está directamente relacionada con la magnitud del momento dipolar permanente μ .

Para obtener \vec{P}_{or} a partir de μ , se considera la medición de la permitividad sometida a un campo alterno, a dos frecuencias distintas, en cada extremo del rango de dispersión de frecuencias de relajación dipolar:

- A frecuencias menores que la frecuencia de relajación dipolar (que típicamente se encuentran entre 10^3 y 10^6 Hz) solo encontraremos la permitividad estática ϵ_s , y la magnitud de la polarización será:

$$\vec{P}_s = \vec{P}_e + \vec{P}_i + \vec{P}_{or} = (\epsilon_s - \epsilon_0)\vec{E} \quad \text{II.4.3}$$

- A frecuencias mayores que la frecuencia de relajación dipolar, pero menores que la frecuencia de resonancia iónica (entre 10^9 y 10^{11} Hz), se puede medir la permitividad de alta frecuencia, que se denomina usualmente ϵ_∞ , aunque en realidad el subíndice no quiere decir realmente infinito, ya que $\epsilon \rightarrow \epsilon_0$ cuando la frecuencia tiende a infinito. Éste subíndice simplemente implica que la frecuencia es mayor a la frecuencia de relajación. Ya que el campo eléctrico oscila a una frecuencia por encima de la frecuencia de relajación de las moléculas, la componente \vec{P}_{or} ya no contribuye al valor de la permitividad, y la magnitud de la polarización es:

$$\vec{P}_\infty = \vec{P}_e + \vec{P}_i = (\epsilon_s - \epsilon_\infty)\vec{E} \quad \text{II.4.4}$$

Luego, de la ecuación II.4.3 y II.4.4 podemos obtener

$$\vec{P}_{or} = (\epsilon_s - \epsilon_\infty)\vec{E} \quad \text{II.4.5}$$

Y a partir de resultados de la sección anterior podemos escribir:

$$\frac{N\mu^2}{3kT} = \epsilon_s - \epsilon_\infty \quad \text{II.4.6}$$

Que relaciona la cantidad microscópica μ con las cantidades macroscópicas ϵ_s , ϵ_∞ , N y T.

II.5 TEORÍAS DE LA PERMITIVIDAD ESTÁTICA

Teoría de Debye

Debye encontró la polarizabilidad dipolar, utilizando el método antes usado por Langevin. (Hill et al., 1969)

Para valores de $\mu E/kT \ll 1$ la función de Langevin se transforma directamente en $L(y)=y/3$. Bajo estas condiciones la polarización (momento eléctrico por unidad de volumen) de un dipolo es:

$$P_{dipolo} = \frac{N}{V} \mu \langle \cos \theta \rangle = \frac{N \mu^2 F}{V 3kT} \quad \text{II.5. 1}$$

Si se incluye el término de polarización de distorsión:

$$P = \frac{N}{V} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) F \quad \text{II.5. 2}$$

Ahora es necesario encontrar el valor del campo local F.

Para ello se considera un material dieléctrico entre las placas paralelas de un condensador; en el cual se estudiará una molécula arbitraria A que se encuentre alejada de las placas (figura II.5 (a)).

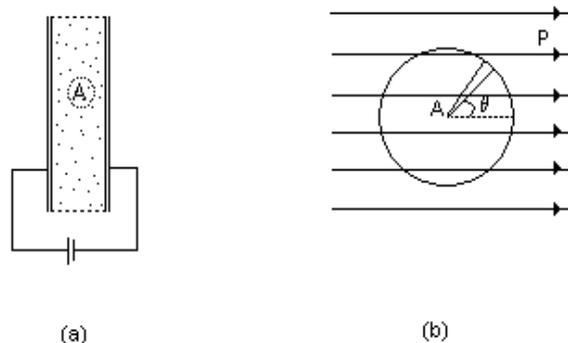


Figura II.5

(Fuente: Hill et al,1969)

Se quiere conocer en campo que está actuando sobre la molécula A, el cual dependerá de la polarización de las moléculas vecinas; para ello se traza una esfera imaginaria con centro en A, cuyo radio es pequeño comparado con las dimensiones del condensador pero grande en comparación con el tamaño de la molécula. El material fuera de la esfera se trata como un medio homogéneo de permitividad ϵ_s ,

mientras que dentro de la misma se estudia teniendo en cuenta cada molécula individual. Esta separación no perturba la distribución del campo; sólo es un método para calcularlo.

La polarización es perpendicular a las placas del capacitor, e induce una densidad superficial de carga en la superficie de la esfera, de valor igual a $P \cdot \cos\theta$ donde θ es el ángulo que se muestra en la figura II.5 (b). El campo que experimenta A puede ser dividido en tres partes:

El campo dado por las cargas en las placas del capacitor y las superficies dieléctricas adyacentes a éstas: $E_1 = 4\pi Q/\varepsilon_0$ (Q es la carga por unidad de área en las placas de condensador vacío cuando se aplica una diferencia de potencial V); el campo producido por las cargas en la superficie esférica E_2 , el campo causado por las moléculas en el interior de la esfera: E_3 .

Como se conoce la densidad de carga en la superficie de la esfera, el campo E_2 se puede calcular.

Consideramos un elemento de superficie definido entre los ángulos θ y $\theta + d\theta$ (figura II.5(b)). El área de este elemento de superficie es $2\pi r^2 \sin\theta \cdot d\theta$ y su densidad de carga es $P \cos\theta$, por simetría no produce campo en A en la dirección normal a P, pero si tiene una contribución de la componente paralela:

$$\frac{2\pi \sin\theta \cdot d\theta \cdot P \cos\theta \cdot \cos\theta}{\varepsilon_0 r^2} \quad \text{II.5. 3}$$

Integrando en todos los valores de θ se obtiene:

$$E_2 = \frac{2\pi}{\varepsilon_0} \int_0^\pi P \cos^2 \theta \cdot \sin\theta \cdot d\theta \quad \text{II.5. 4}$$

$$E_2 = \frac{4\pi P}{3\varepsilon_0} \quad \text{II.5. 5}$$

Para calcular E_3 es necesario conocer la distribución espacial de las moléculas. En el caso especial en que las moléculas se encuentran distribuidas en una red cúbica (sólido) o en un gas ideal, este campo es igual a cero.

Con esta suposición:

$$\begin{aligned} F &= E_1 + E_2 \\ 4\pi P &= (\epsilon_s - 1)\epsilon_0 E_1 \end{aligned} \quad \text{II.5. 6}$$

De donde:

$$F = \frac{(\epsilon_s + 2)E_1}{3} \quad \text{II.5. 7}$$

Combinando esta ecuación con la expresión para la polarización obtenida antes:

$$P = \frac{N}{V} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) F = \frac{N}{V} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \frac{(\epsilon_s + 2)E_1}{3} \quad \text{II.5. 8}$$

Reordenando obtenemos:

$$\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} = \frac{4\pi N \left(\frac{\alpha + \mu^2}{3kT} \right)}{3\epsilon_0} \quad \text{II.5. 9}$$

La ecuación de Debye para la permitividad estática

Si $\frac{N}{V} = \frac{N_A \rho}{M}$ donde N_A es el número de Avogadro, ρ es la densidad el material y, M el peso molecular, se puede escribir la ecuación de Debye de la siguiente manera:

$$\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi N_A \left(\frac{\alpha + \mu^2}{3kT} \right)}{V 3\epsilon_0} \quad \text{II.5. 10}$$

Donde la cantidad $\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} \frac{M}{\rho}$ se denomina polarización molar

Hay dos asunciones implícitas en la ecuación de Debye. La primera es que no hay fuerzas locales direccionales dadas por los vecinos actuando sobre los dipolos. La segunda es que la componente E_3 del campo local es cero.

La primera suposición restringe la validez de la ecuación a fluidos, la segunda tiene una dudosa validez excepto para el caso de gases de densidad moderadamente baja y posiblemente soluciones diluidas de moléculas polares en solutos no polares.

Se pueden extraer las siguientes conclusiones de la ecuación de Debye:

Para un material no polar, la polarizabilidad molar es una constante, independientemente de la temperatura y de la presión. Un incremento de densidad de la sustancia se acompaña de un incremento en la permitividad.

Para un material polar la polarizabilidad decae, con el aumento de temperatura. Porque la agitación térmica hace que la polarización dipolar disminuya.

El lado izquierdo de la ecuación tiende a M/ρ si ϵ_s tiende a infinito.

Teoría de Onsager

Onsager calcula el campo local de una molécula, utilizando el siguiente modelo: La molécula es un dipolo puntual polarizable, que se encuentra en el centro de una cavidad esférica de dimensiones moleculares, en un medio continuo de permitividad estática ϵ_s .

El radio de la cavidad se calcula suponiendo que el volumen de la cavidad es igual al volumen de todo el material.

$$\frac{4}{3}\pi \cdot a^3 = \frac{1}{N_t}$$

$$a = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi N_t}}$$

II.5. 11

Donde a es el radio de la cavidad y, N_t es número total de molécula por unidad de volumen.

El campo interno de la cavidad consta de dos partes:

- El campo de la cavidad; G producido por el campo aplicado, externo a la cavidad.
- El campo de reacción R , debido a la polarización de la misma que se produce por la presencia de un dipolo puntual en el centro.

El cálculo de estos campos puede realizarse mediante electrostática clásica.

Si se considera que la permitividad en el interior de la cavidad es ϵ_0 (permitividad del vacío), y la del material alrededor es ϵ_s , el resultado que se obtiene luego de resolver la ecuación de Laplace es:

$$G = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + \epsilon_0} E$$

II.5. 12

Y

$$R = \frac{m}{4\pi\epsilon_0 a^3} \frac{2(\epsilon_s - \epsilon_0)}{2\epsilon_s + \epsilon_0} \quad \text{II.5. 13}$$

Donde m es el momento dipolar efectivo en la cavidad.

$$m = \mu + \alpha F \quad \text{II.5. 14}$$

Y el campo local F es:

$$F = G + R$$

$$F = gE + r \frac{m}{a^3} \quad \text{II.5. 15}$$

Donde $g = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + \epsilon_0}$ y $r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2(\epsilon_s - \epsilon_0)}{2\epsilon_s + \epsilon_0}$

Con esto el momento total de la molécula resulta:

$$m = \frac{\mu + \alpha g E}{1 - \frac{r\alpha}{a^3}} \quad \text{II.5. 16}$$

La cupla que actúa en la molécula es:

$$C = m \times F$$

$$C = \frac{g}{1 - \frac{r\alpha}{a^3}} \mu \times E \quad \text{II.5. 17}$$

De manera que, la energía de un dipolo que se encuentra a un ángulo θ del campo aplicado (suponiendo que no hay fuerzas direccionales locales entre moléculas), será:

$$U = \frac{-g}{1 - \frac{r\alpha}{a^3}} \mu \cdot E \cos\theta \quad \text{II.5. 18}$$

Luego, si se calcula $\langle \cos\theta \rangle$ usando la ecuación de Boltzmann, se obtiene:

$$\langle \cos\theta \rangle = \frac{g}{1 - \frac{r\alpha}{a^3}} \frac{\mu E}{3kT} \quad \text{II.5. 19}$$

Onsager define un “índice de refracción interno” mediante la relación:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\alpha}{\epsilon_0 a^3} \quad \text{II.5. 20}$$

De donde se obtiene finalmente después de unos pasos intermedios, la siguiente ecuación:

$$\frac{(\epsilon_s - n^2)(2\epsilon_s + n^2)}{\epsilon_s(n^2 + 2)^2} = \frac{4\pi \cdot N \cdot \mu_g^2}{9kTV\epsilon_0} \quad \text{II.5. 21}$$

Ecuación de Onsager para la permitividad estática.

Teoría de Kirkwood

Kirkwood supone una porción de material con N dipolos de momento μ , confinados en una región esférica de volumen V. A su vez, este material está sometido a un campo externo constante de valor E_0 .

Luego de realizar el cálculo del promedio del momento resultante de la configuración arriba descripta, mediante la estadística clásica, la ecuación de Kirkwood para dipolos no polarizables resulta:

$$\frac{(\epsilon_s - 1)(2\epsilon_s + 1)}{3\epsilon_s} = \frac{4\pi N \cdot \bar{\mu} \mu}{3\epsilon_0 V k T} = \frac{4\pi N \cdot g \mu^2}{3\epsilon_0 V k T} \quad \text{II.5. 22}$$

En la ecuación se puede ver la siguiente relación entre el momento promedio y el momento de una molécula.

$$\bar{\mu} = g\mu$$

Donde g es un “parámetro de correlación”. Este parámetro de correlación mide el orden local de material. Este toma un valor igual a uno si, el promedio el momento el una región esférica finita alrededor de una molécula fija, en un espécimen infinito del mismo material, es igual al momento de la molécula fija. Esto implica, que fijar la posición de una molécula no afecta la posición del resto de las moléculas. En el otro extremo, si fijar un dipolo tiende a provocar que el resto de los dipolos vecinos se alineen paralelos a él, entonces el parámetro de correlación se hace mayor que la unidad. De manera similar si los dipolos vecinos se alinean antiparalelos al dipolo fijo, g se hace menor a la unidad.

Si la estructura del material es conocida, es posible, en principio calcular g, pero en general es un parámetro empírico, que se puede determinar a partir de las medición

de otros. Pero cuando se incluye la polarización de distorsión, el valor calculado de g depende fuertemente del valor que toma el índice de refracción del material, y esto provoca ambigüedad en los resultados.

Teoría de Fröhlich

El modelo de Fröhlich es similar al de Debye, ya que toma una región esférica de dimensión macroscópica tratada estadísticamente, dentro de una región infinita que se trata como un medio continuo. La región esférica no es necesariamente una esfera exacta, se puede modificar ligeramente para no cortar una molécula. A su vez la región contiene N cargas elementales e_i . Una dada configuración del material se especificará mediante los vectores desplazamiento de las cargas e_i , respecto a sus posiciones de equilibrio. El cálculo del momento resultante se lleva a cabo, como en el caso de Kirkwood, mediante la estadística clásica.

La ecuación de Fröhlich para dipolos no polarizables resulta:

$$\frac{(\epsilon_s - 1)(2\epsilon_s + 1)}{3\epsilon_s} = \frac{4\pi \cdot N \cdot g \langle m \cdot \bar{m} \rangle}{3\epsilon_0 V k T} \quad \text{II.5. 23}$$

Donde m es momento de una partícula en dada configuración, y \bar{m} el momento promedio de la partícula en todas las posibles configuraciones. Como cada partícula que interviene es similar a las demás, para tener en cuenta todas, se multiplica por N , como se ve en la ecuación.

Si m es equivalente a μ y \bar{m} a $g \cdot \mu$, entonces la ecuación de Fröhlich es igual a la de Kirkwood.

Inclusión de la polarizabilidad de distorsión

Los modelos antes descriptos no incluyen en su desarrollo la polarizabilidad de distorsión de las moléculas. A continuación de muestra la corrección a la ecuaciones cuando se tiene en cuenta este efecto.

En el modelo de Kirkwood, si se tiene en cuenta que cada dipolo tiene una polarizabilidad α , y se encontraban sometidos al campo G de Onsager dentro de la cavidad, entonces al momento resultante de toda la esfera, se le adiciona el término $N\alpha G$, resultando:

$$\frac{(\epsilon_s - 1)(2\epsilon_s + 1)}{3\epsilon_s} = \frac{4\pi.N}{V\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{g\mu^2}{3kT} \right) \quad \text{II.5. 24}$$

La ecuación de Kirkwood para dipolos polarizables.

En el caso de Fröhlich la polarizabilidad de distorsión se incluye, suponiendo que los dipolos no polarizables se encuentran inmersos en un medio continuo polarizable, de polarizabilidad n^2 . El efecto de este continuo modifica el campo de la cavidad, y en este caso el momento externo de cada molécula será:

$$\mu_g = \frac{3m}{n^2 + 2}$$

$$y$$

$$\bar{m} = gm$$

Donde g tiene el mismo significado que en la teoría de Kirkwood.

La ecuación de Fröhlich resulta:

$$\frac{(\epsilon_s - n^2)(2\epsilon_s + n^2)}{\epsilon_s(n^2 + 2)^2} = \frac{4\pi.Ng.\mu_g^2}{9kTV\epsilon_0} \quad \text{II.5. 25}$$

II.6 LA PERMITIVIDAD COMPLEJA

Definiciones de ϵ^* y σ^* . Propagación de una onda electromagnética.

Consideramos la capacitancia en el vacío de un capacitor plano de placas paralelas $C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d}$, donde A es el área de las placas del capacitor, y d es la distancia de separación entre ellas. Si se aplica una diferencia de potencial alterna, del tipo $V(t) = V_0 e^{i\omega t}$ en el capacitor, una carga $Q(t) = C_0 V(t)$ aparece en los electrodos. La corriente en el circuito externo, que es la derivada de la carga en función del tiempo será:

$$I(t) = \dot{Q}(t) = i\omega C_0 V(t) \quad \text{II.6 1}$$

La cual como puede verse tiene una diferencia de fase de 90° con respecto al voltaje aplicado. Éste es un desplazamiento *no-disipativo* o corriente de inducción.

Ahora colocamos un dieléctrico no polar (o perfectamente aislante) entre las placas del capacitor. Tendremos un nuevo valor para la capacitancia $C=KC_0$ con $K>1$. La constante K es la permitividad relativa del material dieléctrico con respecto al vacío ($K = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$, en este caso la corriente será:

$$I'(t) = \dot{Q}'(t) = i\omega CV(t) = KI(t) \quad \text{II.6 2}$$

La cual es mayor que en el vacío, pero aún tiene una diferencia de fase igual a 90° con respecto al voltaje aplicado.

Ahora si entre las placas del capacitor, colocamos un material que tenga una conductividad distinta de cero, pero muy pequeña o un material polar, el capacitor ya no será ideal y por lo tanto la diferencia de fase entre el voltaje aplicado y la corriente ya no valdrá exactamente 90° , ya que aparece una pequeña componente de conducción GV en fase con el voltaje aplicado. Si las cargas son libres en el material, la conductancia G es efectivamente independiente de la frecuencia del voltaje aplicado, pero si las cargas están ligadas a cargas opuestas en dipolos oscilantes, entonces G será función de la frecuencia.

En cualquier caso, la corriente resultante es:

$$I = (i\omega C + G)V \quad \text{II.6 3}$$

Si G es la conductancia pura dada por las cargas libres, entonces $G = \sigma \frac{A}{d}$, y como $C = \epsilon \frac{A}{d}$, la densidad de corriente \vec{J} será:

$$\vec{J} = (i\omega\epsilon + \sigma)\vec{E} \quad \text{II.6 4}$$

II.7 TEORÍA MACROSCÓPICA DE LA DISPERSIÓN DIELECTRICA

Es interesante dentro del estudio de las propiedades dieléctricas de los materiales, el análisis del comportamiento en la zona de frecuencia en que ocurre la dispersión. La permitividad cae cuando la frecuencia aumenta, porque la polarización dipolar no puede cambiar tan rápido como para alcanzar el equilibrio con el campo polarizador.

P es la polarización total, P_1 la polarización de distorsión, P_2 la parte dipolar de polarización a la que se llega cuando se alcanza el equilibrio, E el campo aplicado y τ el tiempo macroscópico de relajación. Si se cumple lo siguiente:

$$\frac{dP_2}{dt} = \frac{P - P_1 - P_2}{\tau} \quad \text{II.7.1}$$

Al aplicar bruscamente el campo E en $t = 0$, se obtiene la siguiente solución:

$$P_2 = (P - P_1) \left(1 - e^{-t/\tau} \right) \quad \text{II.7.2}$$

o sea que P_2 crece exponencialmente desde el valor P_1 en $t = 0$.

Y, si se retira bruscamente el campo E en $t = 0$, se tiene:

$$P_2 = (P - P_1) e^{-t/\tau} \quad \text{II.7.3}$$

En este caso P_2 cae exponencialmente.

Si se considera ahora un campo eléctrico alterno, con frecuencia f y frecuencia angular $\omega = 2\pi f$, al cual podemos representar de la siguiente manera:

$$E = E_0 e^{i\omega t} \quad \text{II.7.4}$$

Y la permitividad y el índice de refracción están definidos en términos de P y P_1 :

$$4\pi P = \varepsilon_0(\varepsilon_s - 1)E$$

$$4\pi P_1 = \varepsilon_0(n^2 - 1)E$$
II.7.5

En este caso se obtiene como resultado, una permitividad compleja:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$$

$$\varepsilon' = n^2 + \frac{\varepsilon_s - n^2}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_s - n^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau$$
II.7.6

Tanto ε' como ε'' se pueden representar en función del logaritmo de frecuencia f o la frecuencia angular ω . En la siguiente figura se puede observar una representación simultanea de ambos parámetros, de donde se puede extraer alguna información a partir del gráfico (nótese que $n^2 \equiv \varepsilon_\infty$, debido a diferencias de notación en cada fuente bibliográfica).

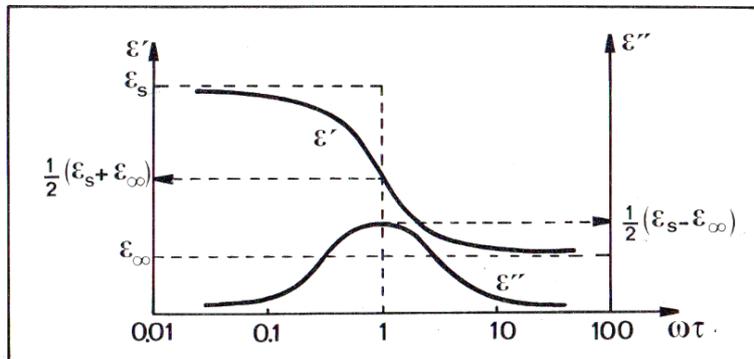


Figura II.6 Representación de ε' y ε'' vs. $\log \omega$

Fuente: Coelho 1979

II.8. REPRESENTACIÓN DE LA PERMITIVIDAD EN EL PLANO COMPLEJO

Modelo de Debye

Debye representa ϵ'' en función de ϵ' eliminando el parámetro $\omega\tau$ de las ecuaciones antes obtenidas, encuentra:

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + n^2}{2}\right)^2 + \epsilon''^2 = \left(\frac{\epsilon_s - n^2}{2}\right)^2 \quad \text{II.8.1}$$

Que es la ecuación de un círculo, con centro $\left(\frac{\epsilon_s + n^2}{2}, 0\right)$ y radio $\frac{\epsilon_s - n^2}{2}$. Solo tiene sentido físico la parte donde ϵ'' es positiva.

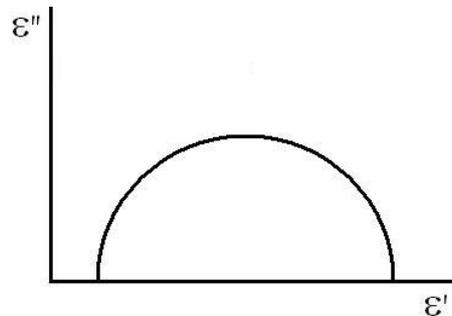


Figura II.7 Representación de ϵ'' en función de ϵ' (Diagrama de Argand). En el modelo de Debye es un semicírculo.

Si en la expresión para la permitividad compleja se adiciona un término que corresponde a la conductividad del material, se obtiene una expresión de la siguiente forma:

$$\epsilon^*(\omega) = n^2 + \frac{\epsilon_s - n^2}{1 + \omega^2\tau^2} - i \frac{\epsilon_s - n^2}{1 + \omega^2\tau^2} \omega\tau - i \frac{\sigma}{\omega} \quad \text{II.8.2}$$

En este caso semicírculo se modifica como muestra la figura II.6 (Coelho, 1979) para distintos valores de conductividad σ . ($\epsilon_\infty \equiv n^2$)

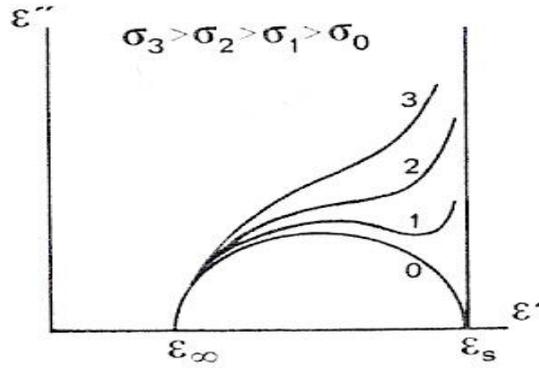


Figura II.8 Diagramas de Argand con distintas conductividades

(Fuente: Coelho, 1979)

Modelo de Cole-Cole

Muchos materiales, en particular los de largas cadenas moleculares y los polímeros, muestran una curva de dispersión ancha, y un máximo de pérdida bajo, como se esperaría según las relaciones de Debye. En estos casos la curva de ϵ'' vs. ϵ' no cae dentro del semicírculo de Debye. En estos casos K. S. Cole y R. H. Cole, proponen una ecuación empírica para la permitividad:

$$\epsilon^* - n^2 = \frac{\epsilon_s - n^2}{1 + (i\omega\tau)^{1-h}} \quad \text{II.8.3}$$

Donde h es una constante con valores entre cero y uno.

Racionalizando esta expresión, y trabajando un poco se encuentra lo siguiente:

$$\left[\frac{1}{2}(\epsilon_s + n^2) - \epsilon' \right]^2 + \left[\epsilon'' + \frac{1}{2}(\epsilon_s - n^2) \tan\left(\frac{\pi h}{2}\right) \right]^2 = \frac{1}{4}(\epsilon_s - n^2)^2 \sec^2\left(\frac{\pi h}{2}\right) \quad \text{II.8.4}$$

Esta es la ecuación de un círculo con centro en $\left(\frac{1}{2}(\epsilon_s + n^2), -\frac{1}{2}(\epsilon_s - n^2) \tan\left(\frac{\pi h}{2}\right) \right)$ y

radio $\frac{1}{4}(\epsilon_s - n^2) \sec\left(\frac{\pi h}{2}\right)$.

Modelo de Cole-Davison

El arco de Cole-Cole es simétrico respecto de una línea que pasa por el centro paralela al eje ϵ' . Pero se encontraron resultados experimentales para ciertos materiales como el glicerol, que no tienen esta simetría. Cole y Davison proponen la siguiente ecuación para esos casos:

$$\frac{\epsilon^* - n^2}{\epsilon_s - n^2} = \frac{1}{(1 + i\omega\tau)^\alpha} \quad \alpha \in (0,1) \quad \text{II.8.5}$$

En la figura II.8 (Hill et. al., 1969), puede verse la gráfica para distintos valores de α ; y debajo la que se obtiene experimentalmente para el glicerol a -50°C

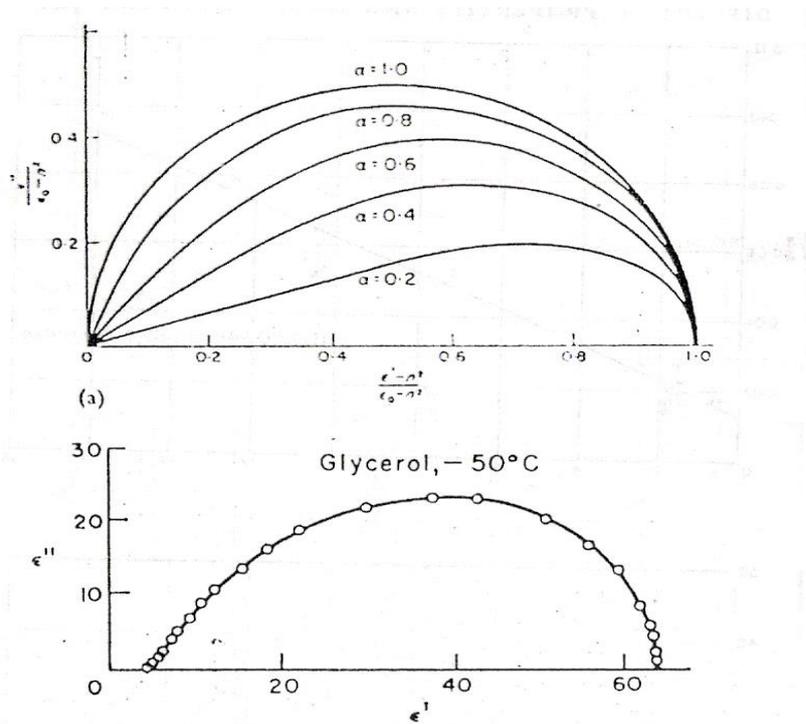


Figura II.9 Diagramas de Argand que se ajustan al Modelo de Cole-Davison
(Fuente: Hill et. al., 1969)

Importante: de aquí en adelante $n^2 \equiv \epsilon_\infty$. Son expresiones equivalentes (cambio de notación al citar distinta bibliografía)

Modelo de Havriliak-Negami

El modelo de Havriliak-Negami es una modificación empírica del modelo de relajación de Debye.

El modelo fue utilizado por primera vez para describir la relajación dieléctrica de algunos polímeros (Havriliak, Negami, 1967), mediante la adición de un parámetro exponencial en la ecuación de Cole-Davison:

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta} \quad \text{II.8.6}$$

Donde τ es el tiempo de relajación característico del medio. Los exponentes α y β describen la asimetría y la amplitud de los espectros respectivamente.

Para $\beta=1$ la ecuación de Havriliak-Negami se reduce a la ecuación de Cole-Davison, y para $\alpha=1$ a la ecuación de Cole-Cole.

La mayoría de los polímeros muestran patrones de relajación dieléctrica que pueden ser modelados de forma precisa por medio de este modelo.

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \frac{\cos(\beta\theta)}{\left[1 + 2\omega^\alpha \tau^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + \omega^{2\alpha} \tau^{2\alpha}\right]^{\frac{\beta}{2}}} \quad \text{II.8.7}$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \times \frac{\sin(\beta\theta)}{\left[1 + 2\omega^\alpha \tau^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + \omega^{2\alpha} \tau^{2\alpha}\right]^{\frac{\beta}{2}}} \quad \text{II.8.8}$$

$$\theta = \tan^{-1} \frac{\omega^\alpha \tau^\alpha \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1 + \omega^\alpha \tau^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)} \quad \text{II.8.9}$$

$$\tau = \frac{1}{i\omega} \exp\left[\frac{1}{\alpha} \log\left\{\exp\left[\frac{1}{\beta} \log\left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\varepsilon^* - \varepsilon_\infty}\right)\right] - 1\right\}\right] \quad \text{II.8.10}$$

CAPITULO III: PROPIEDADES REOLÓGICAS

III.1 CONCEPTOS BÁSICOS

Fluidos y sólidos

Un fluido es toda porción de materia capaz de deformarse continuamente cuando es sometida a una fuerza o deformación, a diferencia de los sólidos, los cuales o no se deforman o sólo se deforman hasta cierto punto. Son fluidos todos los líquidos, los gases y otros fluidos de composición más compleja tales como las emulsiones y suspensiones, los geles, las pastas y los polímeros fundidos, etc.

En realidad, la clasificación de fluido o sólido deformable no es muy nítida en muchos casos; frecuentemente sólo puede hablarse del grado en que un fluido se acerca a uno u otro tipo de comportamiento.

En tal sentido, el comportamiento de los fluidos se puede acotar entre dos extremos, siendo el comportamiento viscoso Newtoniano un extremo y el comportamiento elástico de Hooke el otro extremo. Es justamente dentro de este intervalo de comportamiento que se encuentra el interés de la Reología (Barnes et. al., 1993).

La teoría clásica de dinámica de los fluidos fue desarrollada a partir del estudio de un fluido “ideal” o “perfecto”, incompresible, no viscoso y no elástico. Durante el movimiento del fluido no existe fricción, por lo tanto no hay un “esfuerzo de corte”. Para este tipo de fluidos, se desarrollaron numerosas relaciones matemáticas, obtenidas para explicar su comportamiento en diversas situaciones físicas. Algunos de esos resultados, proveen aproximaciones útiles para el comportamiento de fluidos reales en ciertos casos especiales, pero sus aplicaciones prácticas fueron sustancialmente limitadas hasta la introducción del concepto de capa límite por Pratl (Skelland, 1967).

Pratl mostró que los efectos de la fricción están confinados a una capa relativamente fina de fluido, adyacente a las superficies sólidas, ésta capa se denomina *capa límite*. El flujo fuera de la capa límite puede ser considerado esencialmente como *sin fricción*, por ello las relaciones desarrolladas para un flujo ideal, pueden ser aplicadas en esta región.

Las grandes limitaciones en la aplicación de la teoría del fluido ideal, a las situaciones reales, condujeron al desarrollo de una teoría dinámica de la clase más simple de fluidos reales, que se denominan comúnmente como Newtonianos. Las características de estos fluidos se expondrán con más detalle en la siguiente sección. Sin embargo muchos fluidos reales no se comportan como Newtonianos, y se los denomina No-Newtonianos.

Son fluidos No-Newtonianos por ejemplo: las soluciones y mezclas de polímeros, suspensiones de sólidos en líquidos, emulsiones, plásticos, fibras sintéticas, pulpa de papel, petróleo, fluidos biológicos, etc.

Debido a la importancia en procesos industriales de este tipo de fluidos, se hace necesario el estudio y el desarrollo de una teoría adecuada para los mismos.

Viscosidad

El movimiento y deformación de un material, se produce por medio de la aplicación de fuerzas sobre la superficie del mismo, analicemos la situación donde tenemos un fluido que se encuentra confinado entre dos platos planos y paralelos separados una distancia d , como se muestra en la figura III.1 (Barnes et. al., 1993). De un sistema análogo a éste surge la hipótesis formulada por Newton en su “Principia”: “La resistencia que surge por el rozamiento de las distintas capas del líquido, es proporcional a la velocidad con la cual éstas se separan unas de otras”.

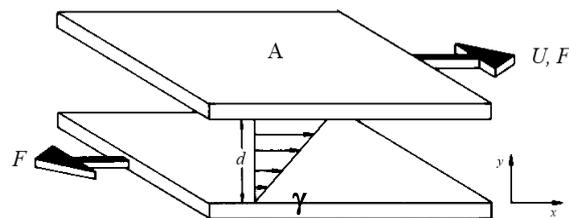


Figura III.1 Planos paralelos de superficie A , separados una distancia d .
Al aplicar la fuerza F , el plano superior se mueve con una velocidad relativa U .

Fuente: (Barnes et. al. 1993)

Una fuerza F aplicada al plato superior produce el movimiento de éste con una velocidad constante U , respecto del plato inferior. En un estado estacionario F se equilibra con la fuerza de corte que se produce debajo del plato superior debido a la viscosidad del fluido, que tiene un flujo laminar. Se llama *flujo laminar* cuando el

fluido se mueve en capas de espesor infinitesimal, o láminas, paralelas sin intercambio de elementos de volumen entre láminas. El *flujo laminar* es típico de fluidos a velocidades bajas o viscosidades altas, mientras fluidos de viscosidad baja, velocidad alta o grandes caudales suelen ser turbulentos. El límite entre flujo laminar y flujo turbulento viene dado por el número de Reynolds, Re , que expresa la relación entre las fuerzas de inercia y las fuerzas viscosas

Definimos un esfuerzo de corte τ de la siguiente manera:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad \text{III.1}$$

Si suponemos que la separación entre el fluido y las superficies sólidas es igual a cero, la distribución de velocidades será como la que se muestra en la figura III.1.

La distancia recorrida en la dirección x , por una partícula del fluido inmediatamente debajo del plato superior durante un tiempo t será $U.t$.

La medida de la deformación del fluido causada por τ está dada por el ángulo γ , además para γ pequeños se tiene que:

$$\gamma = \frac{U}{d}t \quad \text{III.2}$$

Si γ no es pequeño, entonces: $\tan \gamma = \frac{U}{d}t$.

Continuando con el supuesto de que γ es pequeño, ponemos calcular el cambio o variación de la deformación en el tiempo:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{U}{d} = \dot{\gamma} \quad \text{III.3}$$

Esto se denomina velocidad de deformación (o gradiente de velocidad).

Según la hipótesis de Newton el esfuerzo será proporcional al gradiente de velocidad.

$$\tau \propto \dot{\gamma} \quad \text{III.4}$$

Luego introducimos una constante (η) y nos queda:

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

III.4

η se denomina coeficiente de viscosidad y en el caso de los fluidos que cumplen con la hipótesis de Newton (F. Newtonianos), es una constante.

Esta falta de deslizamiento es lo que ahora llamamos *viscosidad*, la cual nos da la medida de la resistencia al flujo.

III.2 REOLOGÍA

La palabra reología, fue introducida por Eugene Bingham en 1929 y se refiere al estudio de la deformación y el flujo de la materia.

Es la parte de la física que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación en los materiales que son capaces de fluir.

Las propiedades mecánicas estudiadas por la reología se pueden medir mediante reómetros, aparatos que permiten someter al material a diferentes tipos de deformaciones controladas y medir los esfuerzos o viceversa. Algunas de las propiedades reológicas más importantes son:

- Viscosidad aparente (relación entre esfuerzo de corte y velocidad de deformación)
- Coeficientes de esfuerzos normales
- Viscosidad compleja (respuesta ante esfuerzos de corte oscilatorio)
- Módulo de almacenamiento y módulo de pérdidas (comportamiento viscoelástico lineal)
- Funciones complejas de viscoelasticidad no lineal

Los fluidos que son del interés de la Reología presentan una gama de comportamientos que van desde el viscoso Newtoniano hasta el sólido elástico de Hooke. Dentro de esta categoría pueden conseguirse innumerables materiales tales como el yogurt, la mayonesa, la sangre, las pinturas, las grasas, los polímeros los biofluidos, entre otros.

Para analizar los materiales con relación a su respuesta a los esfuerzos aplicados se ha de introducir un nuevo parámetro que es la escala de tiempo en la cual se aplica la deformación. Para ello, se define una nueva magnitud que tenga en cuenta el tiempo de observación; se trata del número de Deborah:

$$D_e = \frac{\tau}{T} \quad \text{III.4}$$

Donde τ es el tiempo de relajación característico del material y T es el tiempo de observación del proceso de deformación.

En este sentido podemos decir que los sólidos tienen un tiempo de relajación infinito, mientras que en el caso de los líquidos este valor se aproxima a cero, por ejemplo, el tiempo de relajación del agua es de 10^{-12} s. Por otra parte, si consideramos procesos de deformación característicos asociados a los típicos tiempos de observación, podemos decir que un número de Deborah grande define un comportamiento tipo sólido y un número de Deborah pequeño define un comportamiento tipo líquido.

Una de las dificultades en el estudio de la reología, es el hecho de que, para analizar el comportamiento de las deformaciones y los esfuerzos aplicados en situaciones reales, se hace necesario introducir magnitudes tensoriales.

Consideremos una pequeña superficie plana de área ΔS en un medio que está sufriendo una deformación.

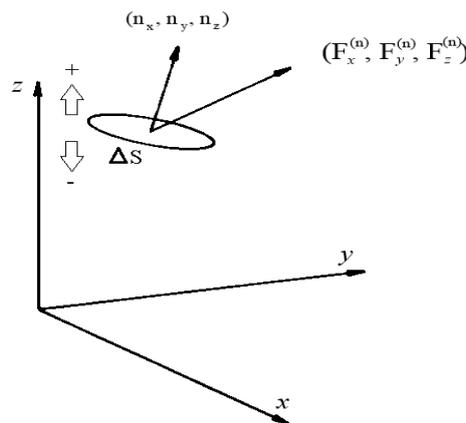


Figura III.2

Donde n_x , n_y y n_z , son los componentes unitarios del vector normal a la superficie en las direcciones x , y , z respectivamente. Estos definen la orientación de ΔS en el espacio. El material en el lado positivo de la superficie ejerce un esfuerzo con componentes $F_x/\Delta S$, $F_y/\Delta S$ y $F_z/\Delta S$ en el lado negativo del material. Se asume implícitamente que el área ΔS es lo suficientemente pequeña para que los componentes de la tensión puedan considerarse constantes a lo largo de la superficie.

Una notación más conveniente para expresar los componentes del esfuerzo es la siguiente τ_{nx} , τ_{ny} y τ_{nz} . El primer índice se refiere a la orientación de la superficie, y el segundo a la dirección de esfuerzo.

Los componentes τ_{xx} , τ_{yy} y τ_{zz} se denominan “esfuerzos normales”. Luego τ_{xy} , τ_{yz} , etc., son los llamados “esfuerzos de corte”. Además se puede demostrar que $\tau_{xy} = \tau_{yx}$; $\tau_{xz} = \tau_{zx}$ y $\tau_{yz} = \tau_{zy}$ (Barnes, et. al., 1993).

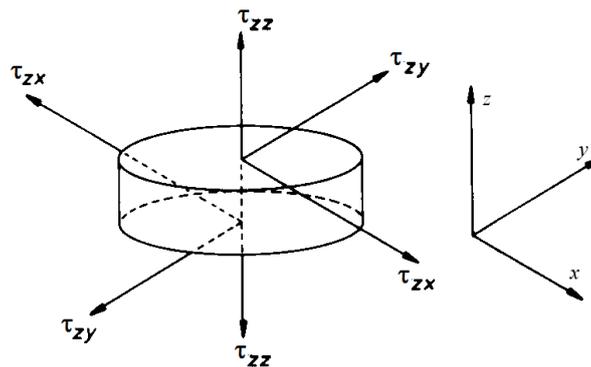


Figura III.3

III.3 CLASIFICACION DE LOS FLUIDOS

Fluidos Newtonianos

Los fluidos Newtonianos se caracterizan por tener una proporcionalidad directa entre la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$), y el esfuerzo de corte (τ) en condiciones de flujo laminar. La glicerina y el agua son líquidos comunes que obedecen a este tipo de comportamiento. Para la glicerina el valor de la viscosidad en el S.I. es del orden de 1 Pa.s y la del agua es del orden de 1 mPa.s, en ambos casos a 20°C.

Fluidos no-Newtonianos

Todos los fluidos cuya curva de flujo no sea lineal, o no pase por el origen, a una dada presión y temperatura, se denominan No-Newtonianos. A su vez, podemos clasificar a los fluidos No-Newtonianos en tres grupos:

- Fluidos independientes del tiempo: son aquellos en los cuales la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) en un dado punto, sólo depende del valor instantáneo del esfuerzo de corte (τ) en ese punto. Estos fluidos pueden ser: *pseudoplásticos*, o *dilatantes*, según su comportamiento. En los fluidos *dilatantes* (shear-thickening) se produce un aumento de la viscosidad y del esfuerzo de corte con el aumento de la velocidad de deformación. Ejemplos de este tipo de fluidos son: las disoluciones de almidón muy concentradas, la arena mojada, dióxido de titanio, etc.
- Los fluidos *pseudoplásticos* (shear-thinning) se caracterizan por una disminución de su viscosidad y un aumento de su esfuerzo de corte, con el aumento de la velocidad de deformación. Algunos ejemplos de fluidos de este tipo son: el ketchup, la mostaza, algunos tipos de pintura, soluciones acuosas de arcillas, etc.

Existen fluidos dentro de esta clasificación, que poseen un esfuerzo de fluencia inicial (*yield stress*). Su comportamiento puede explicarse en términos de una estructura tridimensional que es capaz de impedir el movimiento para valores de τ menores al esfuerzo de fluencia τ_0 . Para valores de τ mayores a τ_0 la estructura interna se rompe, permitiendo el flujo.

En la figura III.4 se muestran las curvas de flujo para diferentes tipos de fluidos: Newtoniano y No-Newtonianos Independientes del tiempo.

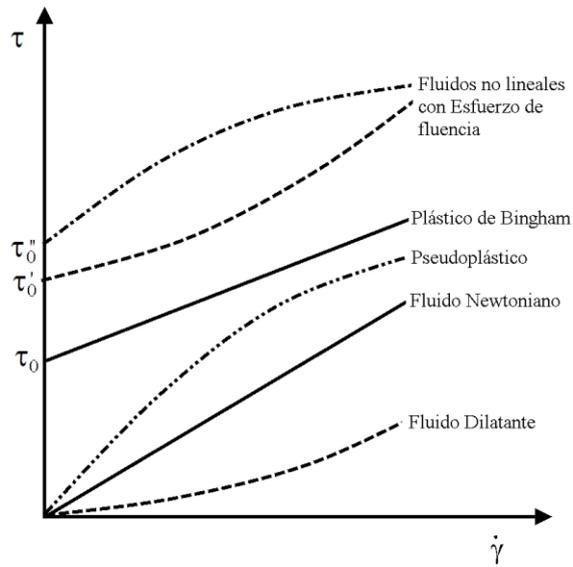


Figura III.4 Curvas de flujo τ vs. $\dot{\gamma}$

- Efectos del tiempo en líquidos no-Newtonianos: el esfuerzo de corte τ es función de la velocidad de deformación o gradiente de corte y del tiempo de aplicación del esfuerzo. Es decir, el esfuerzo de corte τ medido, y por lo tanto la viscosidad η , pueden aumentar o disminuir con el tiempo de duración del esfuerzo, cambios que pueden ser reversibles o irreversibles. De acuerdo con la definición una disminución gradual de la viscosidad bajo un esfuerzo de corte seguida de una recuperación gradual de la estructura cuando se remueve el esfuerzo, se denomina *tixotropía*. El tipo de comportamiento opuesto, que involucra un aumento gradual de viscosidad, bajo esfuerzo, seguido por una recuperación, se denomina *tixotropía negativa*, *anti-tixotropía* o más usualmente, *reopexia*. (Barnes et al., 1993). La *tixotropía* ocurre, invariablemente, en circunstancias donde el líquido tiene comportamiento *shear-thinning*, esto es la viscosidad aparente disminuye con el aumento del gradiente de corte. En igual sentido, la reopexia viene asociada usualmente con un comportamiento *shear-thickening*, o sea un aumento de viscosidad aparente con el aumento de la velocidad de deformación.
- *Fluidos Viscoelásticos*: Son los de comportamiento más complejo, ya que se encuentran entre sólidos elásticos y fluidos con cualquier comportamiento

reológico. Los fluidos viscoelásticos se caracterizan por presentar a la vez tanto propiedades viscosas como elásticas. Esta mezcla de propiedades puede ser debida a la existencia en el líquido de moléculas muy largas y flexibles o también a la presencia de partículas líquidas o sólidos dispersos. Para la determinación de las propiedades viscoelásticas uno de los métodos que se utilizan es el de flujo oscilatorio, que es un método no destructivo, con el cual se puede analizar la estructura del material y determinar el peso molecular, se puede monitorear procesos dependiente del tiempo o de la temperatura, como el punto de gelificación o la degradación, por ejemplo.

En este tipo de estudios existen diferentes métodos consistentes en: barrido en frecuencia, barrido en amplitud, barrido en temperatura, tests en el tiempo. Se obtiene el comportamiento de las funciones viscoelásticas G^* (módulo de cizalla complejo), G' (módulo de almacenamiento; componente elástico), G'' (módulo de pérdidas; componente viscoso), $tg\delta$ (tangente de perdidas) y viscosidad compleja η^* . El módulo complejo se define como $G^* = \tau_0 / \gamma_0$ siendo τ_0 la amplitud del esfuerzo senoidal y γ_0 la amplitud de la deformación senoidal. Otras funciones viscoelásticas derivadas de G^* son el módulo de almacenamiento $G' = G^* \cdot \cos \delta$; el módulo de pérdida $G'' = G^* \cdot \sin \delta$; la $tg\delta = G''/G'$ y la viscosidad compleja $|\eta^*| = G^* / \omega$, siendo ω la frecuencia de oscilación. En la Figura III.5 se muestra un gráfico típico de un ensayo oscilatorio en barrido de frecuencia, donde los puntos llenos representan a G' y los puntos vacío a G'' . La curva en verde es la viscosidad compleja η^* . Se observa una respuesta fundamentalmente viscosa a bajas frecuencias ($G'' > G'$) y fundamentalmente elástica ($G' > G''$) a altas frecuencias. Del punto de intersección de $G' = G''$ se obtiene la tangente de pérdida.

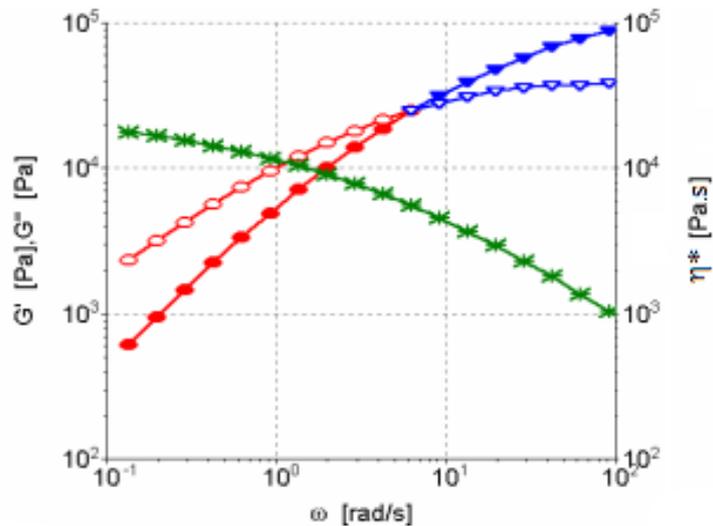


Figura III.5 Ensayo oscilatorio en barrido de frecuencia

III.4 MODELOS REOLÓGICOS

Modelo plástico de Bingham

Es un modelo reológico de dos parámetros utilizado ampliamente en la industria de los fluidos de perforación, entre otras, para describir las características del flujo de muchos tipos de materiales. Puede describirse matemáticamente de la siguiente manera:

$$\tau = a + b\dot{\gamma}$$

III.5

Donde:

τ = esfuerzo cortante

$\dot{\gamma}$ = velocidad de corte

a = límite de fluencia

b = viscosidad plástica.

Los fluidos que obedecen a este modelo se denominan fluidos plásticos de Bingham y exhiben un comportamiento lineal de esfuerzo cortante y velocidad de corte después de alcanzar un umbral inicial de esfuerzo cortante. La viscosidad plástica

(*b*) es la pendiente de la línea y el umbral de fluencia plástica (*a*) es el esfuerzo de umbral.

Modelo de Ostwald – de Waele (ley de potencia)

Este modelo sirve para el comportamiento de fluidos pseudoplásticos y dilatantes. Tiene dos parámetros, conocidos como índice de consistencia de flujo (*c*) y un índice de comportamiento de flujo (*n*).

$$\tau = c\dot{\gamma}^n \quad \text{III.6}$$

Cuando $n < 1$ el modelo predice un comportamiento pseudoplástico, y cuando $n > 1$ da un comportamiento dilatante. Cuando $n = 1$, el modelo se reduce a la ley de Newton de la viscosidad con $\mu = c$.

Modelo de Herschel-Bulkley

Es un modelo reológico de tres parámetros. Un fluido Herschel-Bulkley puede describirse matemáticamente de la siguiente manera:

$$\tau = a + c\dot{\gamma}^n \quad \text{III.6}$$

Donde

τ = esfuerzo cortante

a = límite de esfuerzo

c = factor de consistencia

$\dot{\gamma}$ = velocidad de corte

n = índice de comportamiento de flujo.

La ecuación de Herschel-Bulkley es preferida antes que la ley de potencia o las relaciones de Bingham porque da como resultado modelos más precisos de comportamiento reológico cuando se dispone de datos experimentales adecuados.

Modelo reológico	Ecuación	Ecuación de μ (dada por la derivada)
Plástico de Bingham (M-BN)	$\tau = a + b\gamma$	$\frac{d\tau}{d\gamma} = b$
Ley de Potencia (M-PL)	$\tau = c\gamma^n$	$\frac{d\tau}{d\gamma} = cn \gamma^{n-1}$
Robertson y Stiff (M-RS)	$\tau = c(d + \gamma)^n$	$\frac{d\tau}{d\gamma} = cn (d + \gamma)^{n-1}$
Casson (M-CS)	$\sqrt{\tau} = \sqrt{a} + \sqrt{b\gamma}$	$\frac{d\tau}{d\gamma} = \sqrt{\frac{ab}{\gamma}} + b$
Sisko (M-SK)	$\tau = b\gamma + c\gamma^n$	$\frac{d\tau}{d\gamma} = b + cn \gamma^{n-1}$
Herschel y Bulkley (M-HB)	$\tau = a + c\gamma^n$	$\frac{d\tau}{d\gamma} = cn \gamma^{n-1}$
Cuadrática (M-QR)	$\tau = a + b\tau + c\gamma^2$	$\frac{d\tau}{d\gamma} = b + 2c\gamma$
Robertson y Stiff Modificado (M-RSM)	$\tau = a + c(d + \gamma)^n$	$\frac{d\tau}{d\gamma} = cn (d + \gamma)^{n-1}$
Sisko modificado (M-SKM)	$\tau = a + b\gamma + c\gamma^n$	$\frac{d\tau}{d\gamma} = b + cd \gamma^{n-1}$

Tabla III.1 Modelos reológicos y sus ecuaciones.

Fuente: (Barnes et. al. 1993)

SEGUNDA PARTE

CAPITULO IV: PARTE EXPERIMENTAL

IV.1 MATERIA PRIMA

En este trabajo se utilizó como materia prima para la obtención de las ceras: Cañas de azúcar de parcelas de la zona del tipo 413 y C.P. 65/357 que fueron provistas gentilmente por el INTA- Famaillá, Tucumán. Cachaza del mismo tipo de caña, gentilmente facilitadas por el Ingenio La Corona, Concepción, Tucumán.

IV.2 MÉTODOS DE EXTRACCIÓN

Se obtuvieron muestras de cera tanto de la cutícula (cáscara) de la caña de azúcar provista por INTA- Famaillá, así como de la cachaza provista por el Ingenio La Corona.

En el primer caso, el procedimiento usado para la obtención, fue el de recuperación de cera de cutícula de caña de azúcar mediante separación mecánica y extracción con solventes (García, et. al., 1995). La separación mecánica de la cáscara se realizó mediante el “raspado” de la misma.

La extracción con solvente se hizo mediante un extractor Soxhlet (500ml) (figura IV.1). Este extractor consta de: un balón de 500 ml, donde se coloca el solvente que se calienta mediante un calentador eléctrico, un dispositivo de extracción (donde se colocan las muestras con papel filtro) y un refrigerante por donde circula agua. Al alcanzar la temperatura de ebullición el disolvente (se utilizó Tolueno y n-Hexano, por separado), sus vapores ascienden por un conducto y pasan a estado líquido en el tope del extractor donde se encuentra el refrigerante, y gotean sobre el filtro de papel con la muestra hasta acumularse y, mediante un sifón, se drena nuevamente hacia el balón donde se repite este ciclo y se va recolectando el extracto lentamente.

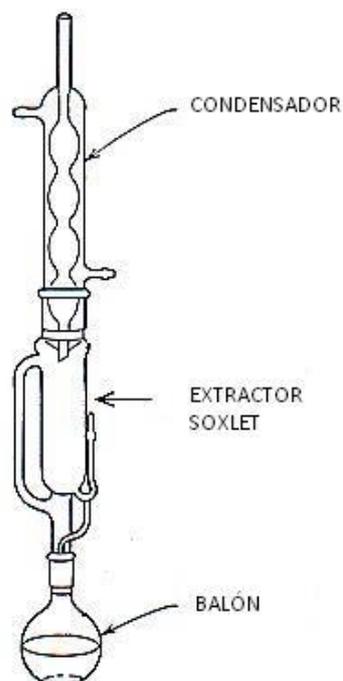


Figura IV.1 Sistema de extracción de ceras: Soxhlet

En el caso de la cachaza, se procedió de la siguiente manera: en primer lugar se desecó la pasta (cachaza) en horno a una temperatura de alrededor de los 50°C por alrededor de 24 horas. Una vez seca, se procedió a una extracción mediante solvente, utilizando un Soxhlet de 500 ml y n-hexano. (El procedimiento para la utilización del Soxhlet es idéntico al caso de la cutícula). El porcentaje de extracción para este caso es de aproximadamente un 0,1% y la cera obtenida es de un color más oscuro que la de cutícula.

Una vez obtenidas las muestras, se realizó una caracterización química típica como la indicada en la página 14. Los resultados se muestran en la Tabla IV.1. Los índices de acidez y de saponificación se obtuvieron en el laboratorio de Química Analítica del Departamento de Ingeniería de Procesos y Gestión de la FACET, bajo la supervisión del Ing. A. Balella. Los valores encontrados están dentro del rango de valores de la literatura (García, 1995).

Índices	Cera de cutícula	Cera Cachaza
I. Acidez	21,0	32,0
I. Saponificación	70,0	98,0
I. Yodo	16,0	28,0
% Resinas	5,0	15,0
% Aceite	2,0	33,0
% Alcoholes C ₂₂ -C ₃₂	26,0	16,4
% Ácidos Grasos Libres	5,0	11,6

Tabla IV.1: *Caracterización química de ceras de caña de azúcar*

IV.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN EN EL INFRARROJO

Las ceras provenientes de cutícula y de cachaza se analizaron mediante espectros de absorción IR, para encontrar cualitativamente los grupos funcionales contenidos en las mismas y, así tener más datos acerca de su composición química.

La espectroscopía de absorción en el infrarrojo tiene su origen en las vibraciones moleculares. El espectro de infrarrojo de una molécula se obtiene como resultado de medir la intensidad de una radiación exterior absorbida, para cada longitud de onda, que hace posible la transición entre dos niveles de energía vibracional diferentes. Cada una de estas absorciones características de energía se corresponde con un movimiento vibracional de los átomos en la molécula.

Para analizar las muestras se prepararon pastillas con KBr en el caso de cera de cutícula mientras que la cera de cachaza se colocó entre unas ventanas también de KBr, debido a su consistencia untuosa.

En las figuras IV.3 y IV.4, se pueden observar los espectros obtenidos para la cera de cachaza y de cutícula respectivamente. Observando los mismos pueden identificarse grupos funcionales presentes en ambas, aunque la concentración es mayor en el caso de la cera de cachaza. Estos son:

- -CH₃ doblete debido a vibraciones de tensión simétrica y asimétrica del C-H, aproximadamente en 2960 cm.⁻¹ y 2970 cm.⁻¹.
- -CH₂- vibración asimétrica del átomo H, alrededor de 2925 cm.⁻¹.

- Tensión del C=O en un éster, cerca de 1730 cm^{-1} .
- Además hay una banda presente en la cera de cachaza que casi no aparece en la de cutícula, alrededor de los 1170 cm^{-1} , debida a la presencia de ácidos grasos (Conley, 1979).

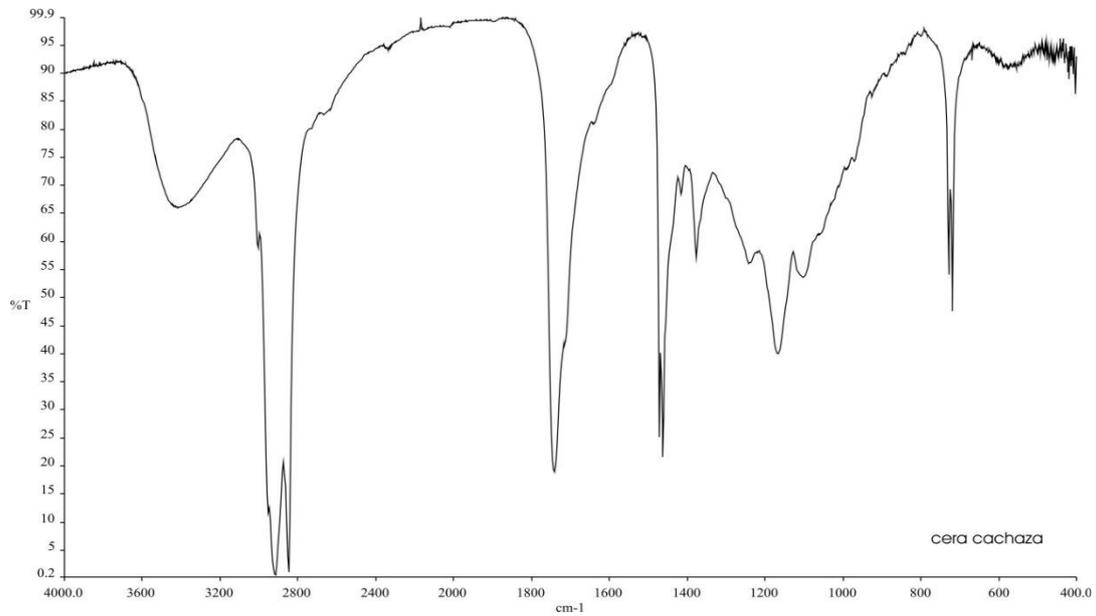


Figura IV.3. Espectro de absorción IR de cera extraída de la cachaza.

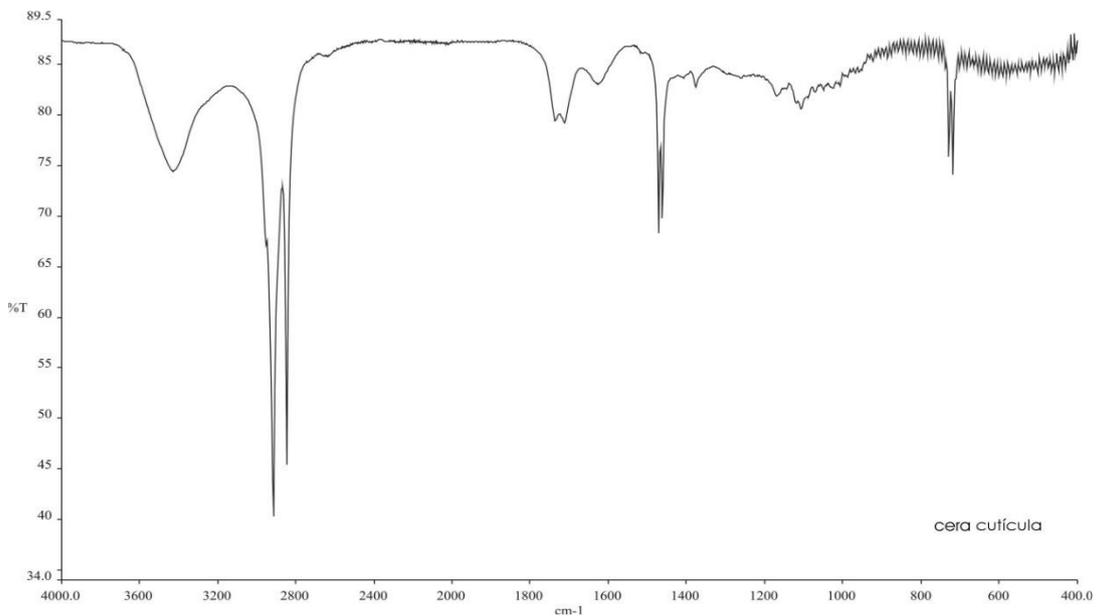


Figura IV.4. Espectro de absorción IR de cera extraída de la cutícula

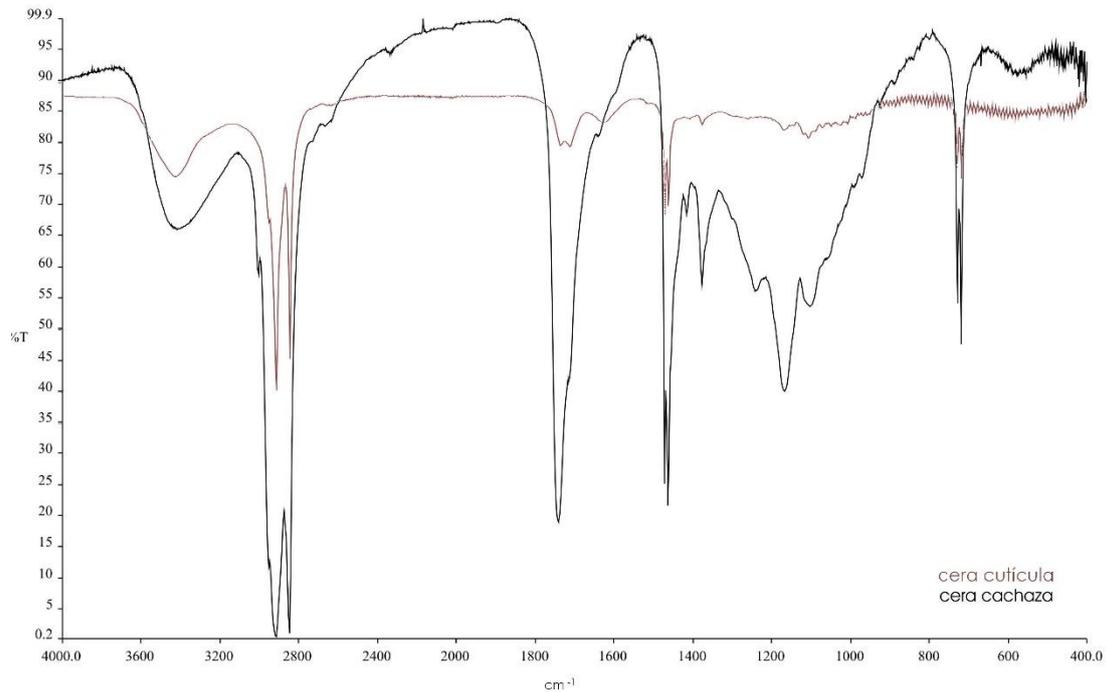


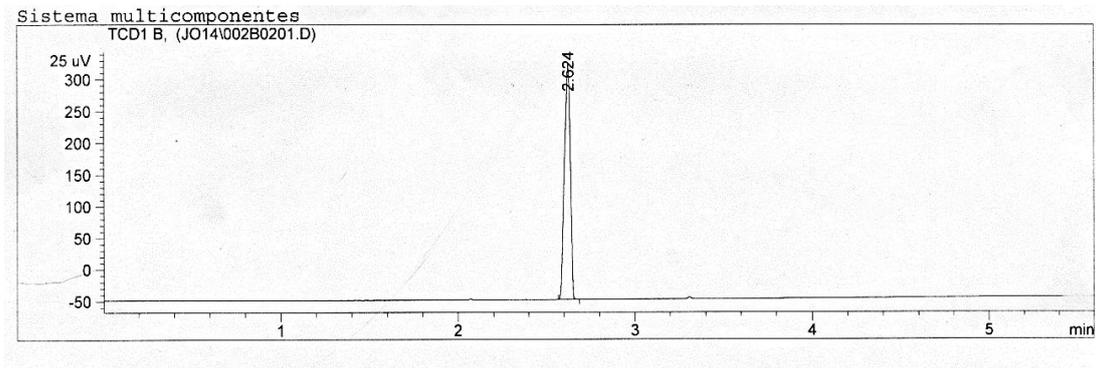
Figura IV.5. Espectro de absorción ir de ambas ceras para observar mejor las diferencias.

IV.4 CROMATOGRAFÍA GASEOSA DEL ETANOL

La cromatografía de gases es una técnica cromatográfica en la que la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte. A diferencia de los otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interactúa con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna.

Existen dos tipos de cromatografía de gases (GC): la cromatografía gas-sólido (GSC) y la cromatografía gas-líquido (GLC), siendo esta última la que se utiliza más ampliamente, y que se puede llamar simplemente cromatografía de gases (GC). En la GSC la fase estacionaria es sólida y la retención de los analitos en ella se produce mediante el proceso de adsorción. Precisamente este proceso de adsorción, que no es lineal, es el que ha provocado que este tipo de cromatografía tenga aplicación limitada, ya que la retención del analito sobre la superficie es semipermanente y se obtienen picos de elución con colas. Su única aplicación es la separación de especies

gaseosas de bajo peso molecular. La GLC utiliza como fase estacionaria moléculas de líquido inmovilizadas sobre la superficie de un sólido inerte.



Cromatografía gaseosa realizada al etanol con el que luego se prepararon las soluciones.

Este estudio se realizó para verificar la pureza del solvente antes de realizar las mediciones, ya que la presencia de agua por ejemplo, interfiere en las mediciones dieléctricas.

CAPÍTULO V: MEDICIONES DE LAS PROPIEDADES DIELECTRICAS

Las mediciones dieléctricas se llevaron a cabo usando un Analizador de Impedancia Hewlett - Packard, HP 4284 APrecision LCR Meter (Figura V.1), y una celda HP16452A para líquidos, y HP16451B para sólidos.



Figura V.1 HP 4284 APrecision LCR Meter con la celda HP16451B para sólidos

Características de las celdas

HP16452A (Figuras V.2 y V.3) Los electrodos tienen un diámetro de $38,0 \pm 0,5$ mm y la separación de los mismos puede variarse y medirse con una precisión de 0,01 mm. Esto permite el control de la influencia de la polarización de los electrodos en el cálculo de las magnitudes dieléctricas. Las mediciones se realizaron a distintas distancias entre electrodos y en el rango de frecuencia de 1 KHz a 1 MHz. Los parámetros eléctricos medidos fueron: la capacitancia (C_p), la impedancia (Z), el ángulo de fase (θ), la resistencia (R) y la reactancia (X). Para todas las mediciones se controlaron las correcciones de "open" y "short" recomendadas en el manual de procedimiento del equipo.

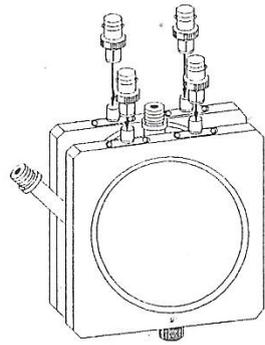


Figura V.2

(HP 16452A Liquid Test Fixture, Operation and service Manual)

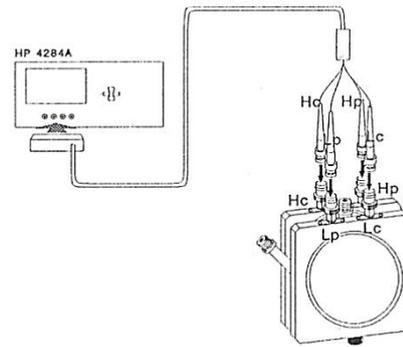


Figura V.2

Las mediciones de los parámetros eléctricos se realizaron a partir de una serie de diez medidas para cada frecuencia, usando el Analizador en el modo promedio, por el cual cada valor obtenido es el promedio de 10 mediciones sucesivas que el dispositivo realiza internamente.

Dada la escasa cantidad de muestras obtenidas, se hicieron los primeros estudios dieléctricos en soluciones. Para ello se utilizó la celda HP16452A.

En primer lugar, las ceras obtenidas de la cutícula de caña mediante Tolueno, se prepararon en suspensión con el mismo solvente en las siguientes concentraciones: 0,5; 1,0 y 2,0 % pp con un error del 0,1% pp, para realizar una primera aproximación.

Las muestras obtenidas, tanto de la cutícula como de la cachaza, mediante n-hexano, se estudiaron en solución con Etanol.

Luego se realizaron mediciones con muestras sólidas usando la celda HP16451B.

Las mediciones de los parámetros eléctricos antes mencionados, en el caso de las suspensiones se hicieron realizando un barrido en las frecuencias entre 1KH y 1 MHz, para cada una. Posteriormente se calcularon las permitividades y conductividades de las mismas, en base a las expresiones indicadas en el manual de la celda *(HP 16452A Liquid Test Fixture, Operation and service Manual)*, y luego teniendo en cuenta la influencia de los electrodos, (Tirado, et. al., 2000)

V.1. MÉTODOS PARA EL CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS

Método de medición capacitivo (HP 16452A Liquid Test Fixture, Operation and service Manual)

El coeficiente dieléctrico (ϵ') y la pérdida (ϵ'') pueden ser calculados a partir de la capacitancia medida y las dimensiones de los electrodos.

$$\epsilon' = \frac{dC}{A\epsilon_0} \quad \text{V. 1}$$

$$\epsilon'' = \frac{d}{A\epsilon_0 R_p \omega} \quad \text{V. 2}$$

$$\sigma = \frac{d}{AR_p} \quad \text{V. 3}$$

Donde d, es la distancia entre electrodos y A el área de los mismos.

Asimismo existe un factor de corrección para estas expresiones debida a la capacitancia parásita en los bordes (Figura V.4).

$$\epsilon^* = \alpha \left(\frac{C_p}{C_0} - i \frac{1}{\omega C_0 R_p} \right) \quad \text{V. 4}$$

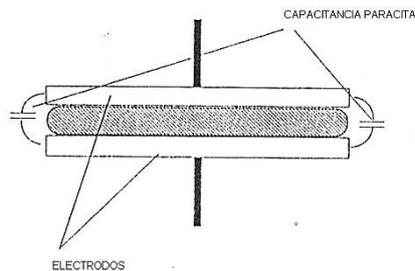


Figura V.4

(Fuente: HP 16452A Liquid Test Fixture, Operation and service Manual)

Donde;

α : Factor de corrección

ϵ^* : Constante dieléctrica relativa (compleja)

C_p : Capacitancia del líquido (dato medido)

R_p : Capacitancia del aire (dato medida)

ω : Frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$)

f : Frecuencia

El factor de corrección α , tiene un comportamiento que depende de $|\epsilon_m^*|$ (Figura VI.7):

$$\alpha = \frac{100|\epsilon_m^*|}{97,0442|\epsilon_m^*| + 2,9558} \quad \text{V. 5}$$

$$\epsilon_m^* = \frac{C_p}{C_0} - j \frac{1}{\omega C_0 R_p} \quad \text{V. 6}$$

$$|\epsilon_m^*| = \sqrt{\frac{C_p}{C_0} + \frac{1}{\omega C_0 R_p}} \quad \text{V. 7}$$

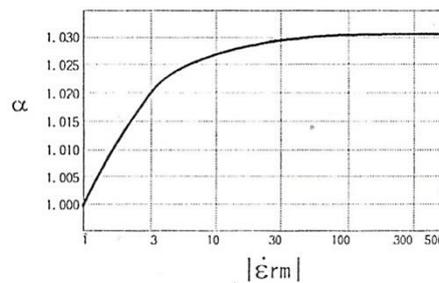


Figura V.5

(*HP 16452A Liquid Test Fixture,
Operation and service Manual*)

Corrección teniendo en cuenta la polarización de los electrodos

Tomando en cuenta el efecto de polarización de electrodos (Tirado et. al., 2000) representado por una resistencia R_e y una capacitancia C_e conectadas en serie a la impedancia de la muestra Z_m , la impedancia Z se escribe:

$$Z = Z_m + Z_e = (R_m + R_e) + i(X_m + X_e) \quad \text{V. 8}$$

con i número imaginario.

Las componentes de impedancia asociada con la muestra son dependientes de la distancia, d , de los electrodos y de la frecuencia del campo aplicado. A su vez las componentes de impedancia asociadas con el efecto de polarización de electrodos dependen solamente de la frecuencia. La conductividad generalizada de la muestra es:

$$\sigma^* = \sigma(\omega) + i\varepsilon_0\varepsilon(\omega) \quad \text{V. 9}$$

Donde $\sigma(\omega)$ es la componente real de la conductividad, ω es la frecuencia del campo aplicado, ε_0 es la permitividad del vacío y $\varepsilon(\omega)$ la permitividad de la muestra. Por lo tanto, la impedancia Z puede escribirse en términos de la conductividad eléctrica generalizada:

$$Z = \frac{d}{\sigma^*(\omega)A} + Z_e = \frac{d}{\sigma(1 + \frac{i\omega\varepsilon_0\varepsilon}{\sigma})A} + 2 \left[r_e - \frac{i}{\omega c_e} \right] A \quad \text{V. 10}$$

Siendo A el área de electrodo, r_e y c_e la resistencia y la capacitancia de polarización de electrodo por unidad de área.

La capacitancia medida, C_p , puede relacionarse con la capacitancia de la celda que contiene la muestra y la capacitancia asociada con los electrodos, C_e , a través de la relación:

$$\frac{1}{C_p} = \frac{1}{C_e} + \frac{\omega^2\varepsilon_0\varepsilon(\omega)}{C_s\sigma(\omega)} \quad \text{V. 11}$$

En el límite de baja frecuencia.

Los valores medidos de R y X coinciden con los calculados a partir de las mediciones de Z y θ y de las expresiones:

$$R = Z \operatorname{sen}\theta \quad \text{y} \quad X = Z \operatorname{cos}\theta \quad \mathbf{V. 12}$$

Si los valores de R, X y 1/C p a una dada frecuencia son funciones lineales de la distancia entre electrodos los datos de R y X pueden representarse analíticamente por las expresiones:

$$R = m_R d + b_R \quad \text{y} \quad X = m_X d + b_X \quad \mathbf{V. 13}$$

Después de racionalizar los denominadores de la ecuación [V.10] y comparando con la ec. [V.13], las pendientes m_R y m_X pueden escribirse en términos de la conductividad y la permitividad como:

$$m_R = \frac{1}{\sigma \left[1 + \left(\frac{\omega \epsilon_0 \epsilon}{\sigma} \right)^2 \right]} A \quad \mathbf{V. 14}$$

$$m_X = \frac{\frac{\omega \epsilon_0 \epsilon}{\sigma}}{\sigma \left[1 + \left(\frac{\omega \epsilon_0 \epsilon}{\sigma} \right)^2 \right]} A \quad \mathbf{V. 15}$$

Con: $\frac{m_R}{m_X} = \frac{\omega \epsilon_0 \epsilon}{\sigma}$

Las pendientes de resistencia m_R , reactancia m_X y la inversa de la capacidad, m_{1/C_p} , para cada frecuencia, han sido determinadas usando ajuste por cuadrados mínimos. Finalmente, los valores de permitividad y conductividad pueden obtenerse a partir de las expresiones:

$$\sigma = \frac{m_R}{(m_R^2 + m_X^2) A} \quad \mathbf{V. 16}$$

$$\epsilon = \frac{m_X}{(m_R^2 + m_X^2) \omega \epsilon_0 A} \quad \mathbf{V. 17}$$

Que pueden deducirse fácilmente combinando las ecuaciones. [IV.14] y [IV.15]

V.2 SUSPENSIONES DE CERA DE CUTÍCULA EN TOLUENO

Los primeros estudios se realizaron en suspensiones de cera en tolueno a tres concentraciones: 0,5; 1,0 y 2,0 % pp. Se eligió como solvente el mismo que se utilizó para la extracción. Las muestras de cera fueron obtenidas a partir de la cutícula de caña de azúcar de la zona del tipo 413 provista por una industria local.

Las suspensiones se prepararon a temperatura ambiente, con una balanza de precisión *Ohaus Adventurer Pro*, y fueron luego colocadas en un agitador magnético hasta el momento de la medición.



Figura V.6 Balanza de precisión *Ohaus Adventurer Pro*



Figura V.7 Agitador magnético con una de las soluciones durante su preparación

El tolueno es un solvente apolar e hidrófobo, con una constante dieléctrica de 2,4. (Ficha técnica del Tolueno, Apéndice 3)

Estudio realizado utilizando el método capacitivo

Como primera aproximación se realizaron los cálculos de la permitividad y la conductividad utilizando las ecuaciones V.1 y V.2, sin tener en cuenta la polarización de los electrodos. Los errores experimentales se determinaron teniendo en cuenta las especificaciones del manual del equipo, y son del orden del 2% en ambos casos. (ver Apéndice II)

En el gráfico V.1 se representó ϵ' vs. $\log f$ para una separación de electrodos (4mm). En el gráfico V.2, las diferencias entre los valores de permitividad para una concentración dada, con diferentes distancias entre electrodos, es del orden del 1%. No se graficaron los errores (que son del orden del 2 %) ya que las diferencias entre las curvas son menores.

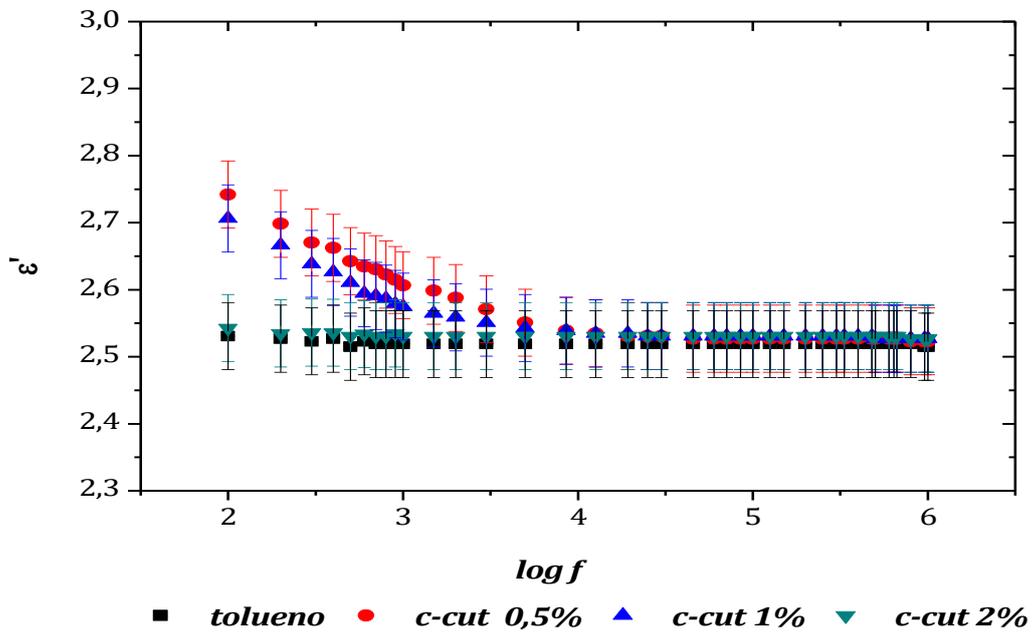


Gráfico V.1 - ϵ' vs. $\log f$ para las suspensiones de cera de cutícula de caña de azúcar en tolueno. ($d=4\text{mm}$)

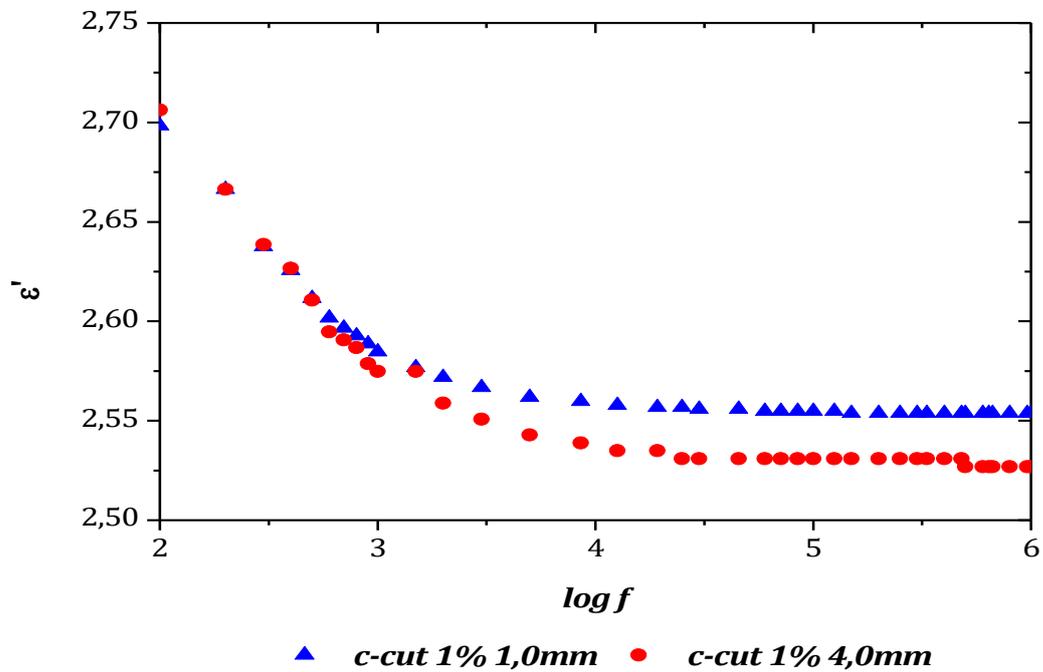


Gráfico V.2 - ϵ' vs. $\log f$ para las suspensiones de cera de cutícula de caña de azúcar en tolueno al 1% con distintas distancias entre electrodos.

En el gráfico V.3 se muestra la conductividad en función del logaritmo de la frecuencia para todas las soluciones preparadas, para una distancia entre electrodos de 4mm. El error de la conductividad es del orden del 2% como máximo. En el gráfico se puede observar que las curvas para cada concentración se superponen, y que el valor de la conductividad para altas frecuencias se eleva acusadamente. Debido a que la sustancia no debería presentar este comportamiento, es probable que se deba a que no se tuvo en cuenta la polarización de los electrodos en el cálculo.

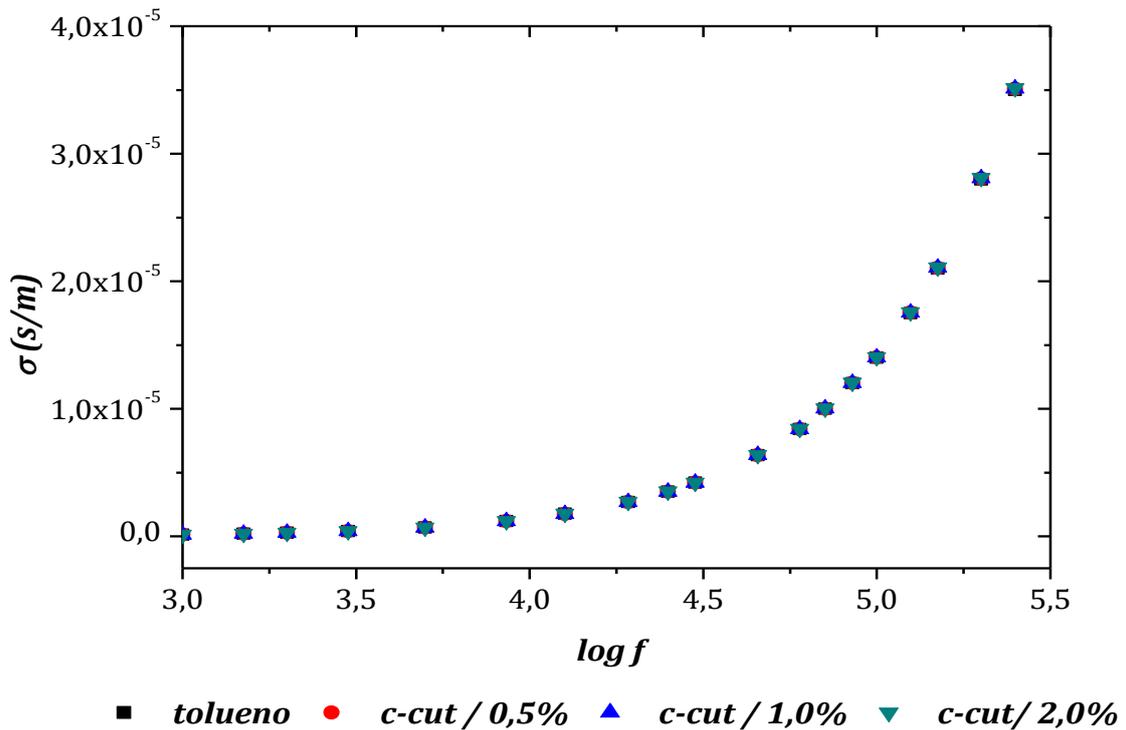


Gráfico V.3 - σ vs. $\log f$ para las suspensiones de cera de cutícula de caña de azúcar en tolueno. ($d=4mm$)

En el gráfico V.4 se representó la conductividad en función de la frecuencia para una concentración de cera de cutícula en tolueno (1,0%) a dos distancias de electrodos (1,0mm y 4,0mm) y como puede observarse, las curvas también se superponen.

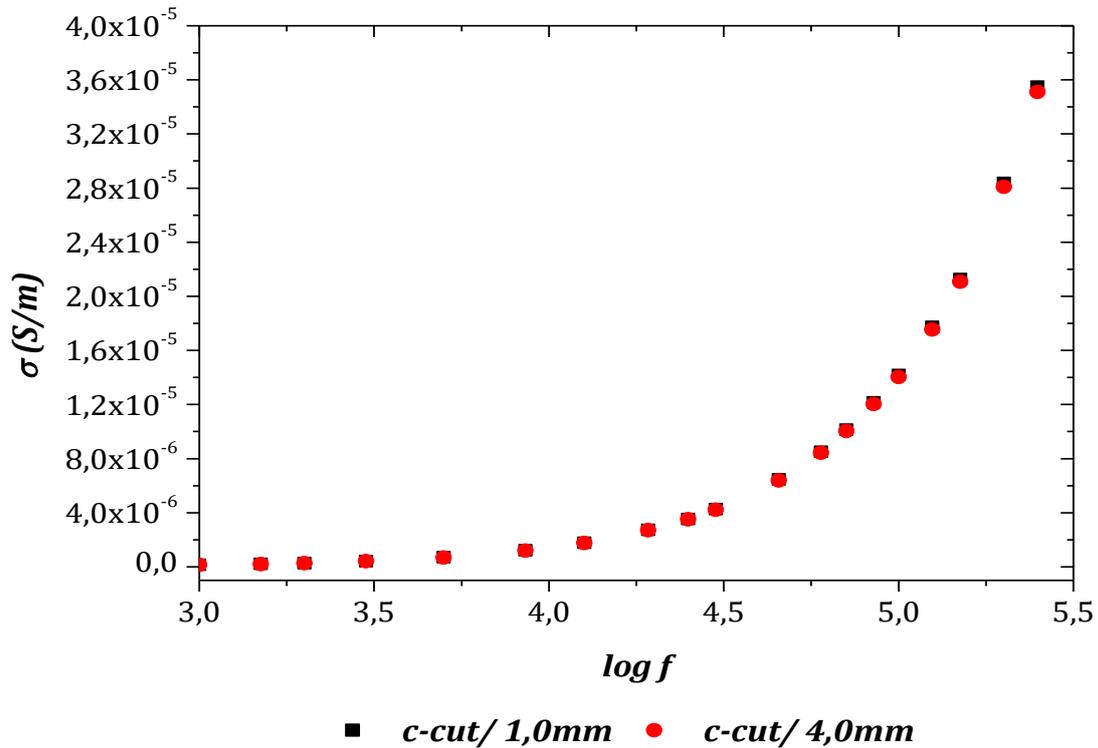


Gráfico V.4 - σ vs. $\log f$ para una suspensiones de cera de cutícula de caña de azúcar en tolueno al 1,0%

Estudio realizado teniendo en cuenta la corrección por la polarización de los electrodos

Los cálculos de los parámetros se hicieron mediante la corrección teniendo en cuenta la polarización de los electrodos, con las ecuaciones [V.14] y [V.15] (Tirado et. al., 2000).

Las pendientes m_X y m_R fueron calculadas con el método de cuadrados mínimos (ecuaciones [V.18] y [V.19]) para todas las concentraciones y frecuencias, dado a que tanto R como X tienen una relación lineal con la distancia entre electrodos “d”, como se muestra en las figuras V.14 y V.15.

$$m_R = \frac{n \sum_1^n d_i R_i - \left(\sum_1^i d_i \right) \left(\sum_1^i R_i \right)}{n \sum_1^i d_i^2 - \left(\sum_1^i d_i \right)^2} \tag{V. 18}$$

$$m_x = \frac{n \sum_1^n d_i X_i - \left(\sum_1^i d_i \right) \left(\sum_1^i X_i \right)}{n \sum_1^i d_i^2 - \left(\sum_1^i d_i \right)^2}$$

Las pendientes m_x y m_R fueron calculadas con el método de cuadrados mínimos (ecuaciones [V.18] y [V.19]) para todas las concentraciones y frecuencias, dado a que tanto R como X tienen una relación lineal con la distancia entre electrodos “d”, que al realizar el ajuste para cada concentración se obtuvieron valores de R^2 , entre 0,97 y 0,99. Los gráficos V.5 y V.6 representan a X vs. d, y a R vs. d, respectivamente.. Todos los valores medidos y calculados para las soluciones de cera de caña en tolueno se encuentran en el Apéndice 1.

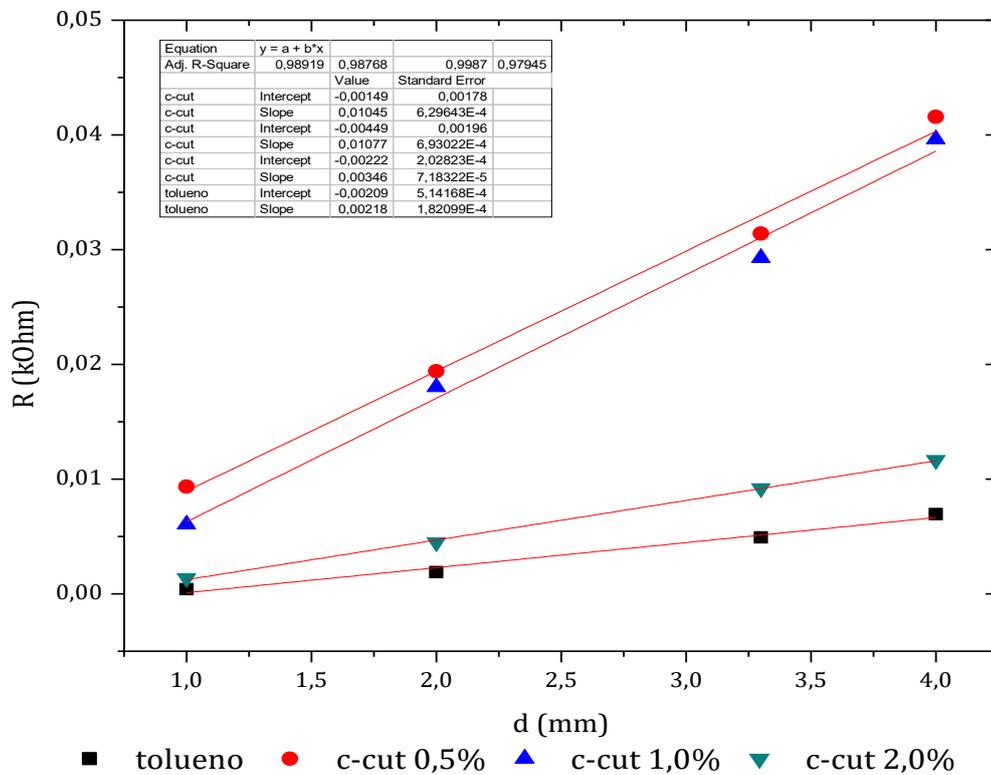


Gráfico V.5 – R[kΩ] vs. d [mm] para las suspensiones de cera de cutícula de caña de azúcar en tolueno a 500 kHz.

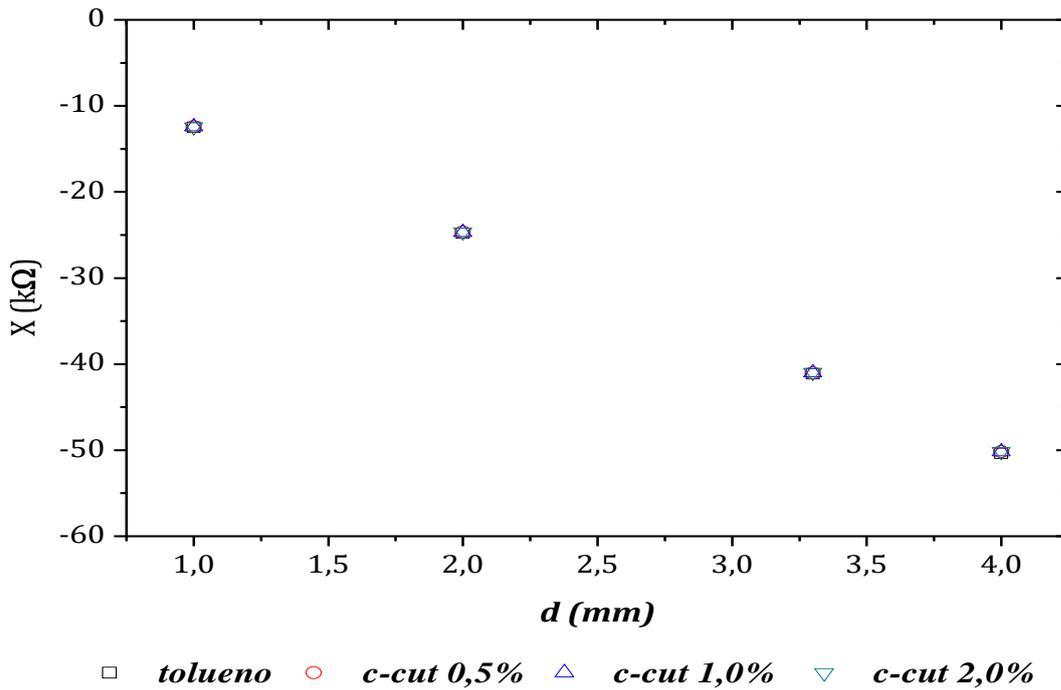


Gráfico V.6. - $X[k\Omega]$ vs. d para las soluciones de cera de cutícula de caña de azúcar en tolueno a 500 kHz

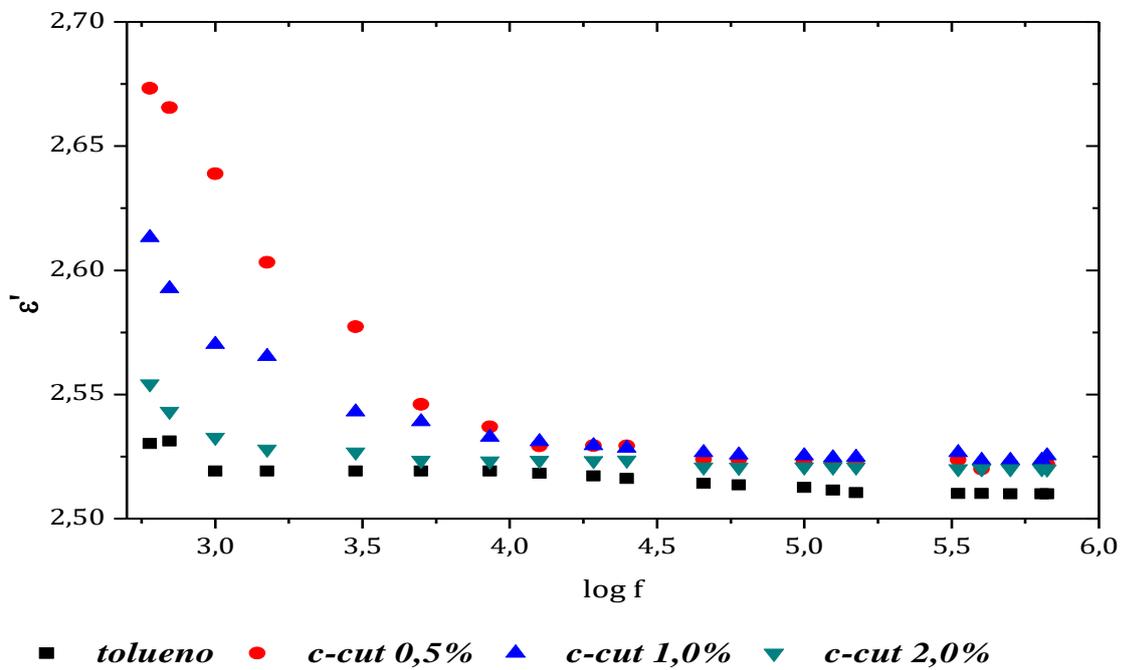


Gráfico V.7 ϵ' vs. $\text{Log } f$ para las soluciones de cera de cutícula de caña de azúcar en tolueno.

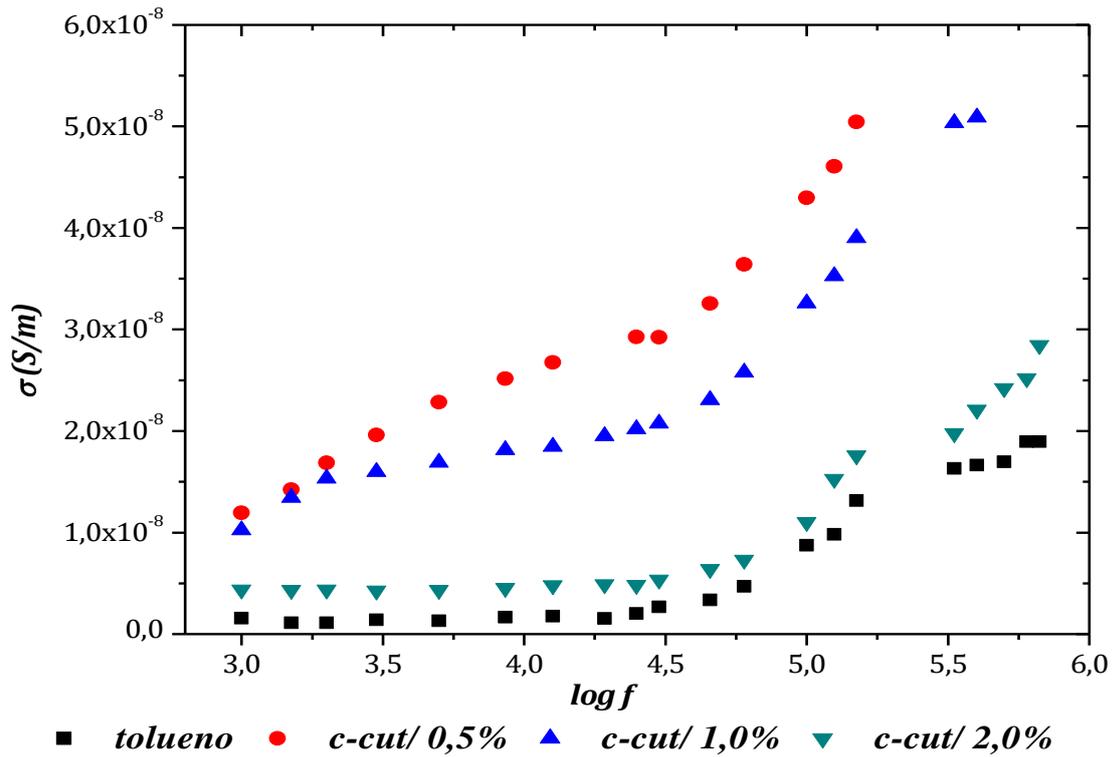


Gráfico V.8 σ vs. $\log f$ para las soluciones de cera de cutícula de caña de azúcar en tolueno a distintas concentraciones.

Los valores de ϵ' y σ obtenidos a partir de las pendientes m_X y m_R se muestran en los gráficos V.7 y V.8

No se realizaron las mediciones de suspensiones de cera extraída de cachaza en tolueno, debido a que la baja solubilidad de las mismas provocaba la saturación de las suspensiones, lo cual interfería en las mediciones dieléctricas, ya que no se podía obtener una concentración homogénea dentro de la celda de medición.

V.3 SOLUCIONES DE CERAS EN ETANOL

Las muestras de cera fueron obtenidas a partir de la cachaza y la cutícula de caña de azúcar de la zona del tipo CP. 77-44 provista por una industria local. El solvente usado en este caso fue n-hexano (solvente hidrófobo), ya que se obtuvo un mayor porcentaje de extracción que con el tolueno.

Una vez recuperadas las ceras, éstas se diluyeron en etanol a tres concentraciones: 1, 2 y 3 % pp.

Para extender el rango de frecuencia en el estudio de estas ceras se usó analizador de Impedancia Hewlett -Packard 4191A con una celda coaxial diseñada especialmente (7,5 MHz a 1 GHz)¹

Se graficaron, con los valores obtenidos experimentalmente, ϵ'' vs ϵ' y ϵ vs. $\log f$ para las distintas concentraciones y rangos de frecuencia, gráficos V.9 y V.10.

¹ Se agradece a los Dres. A. Catenaccio y C. Magallanes del Laboratorio de Dieléctricos de la Facultad de Ciencias Físico- Matemáticas y Naturales de la Universidad Nacional de San Luís, por la realización de las mediciones en el rango de altas frecuencias.

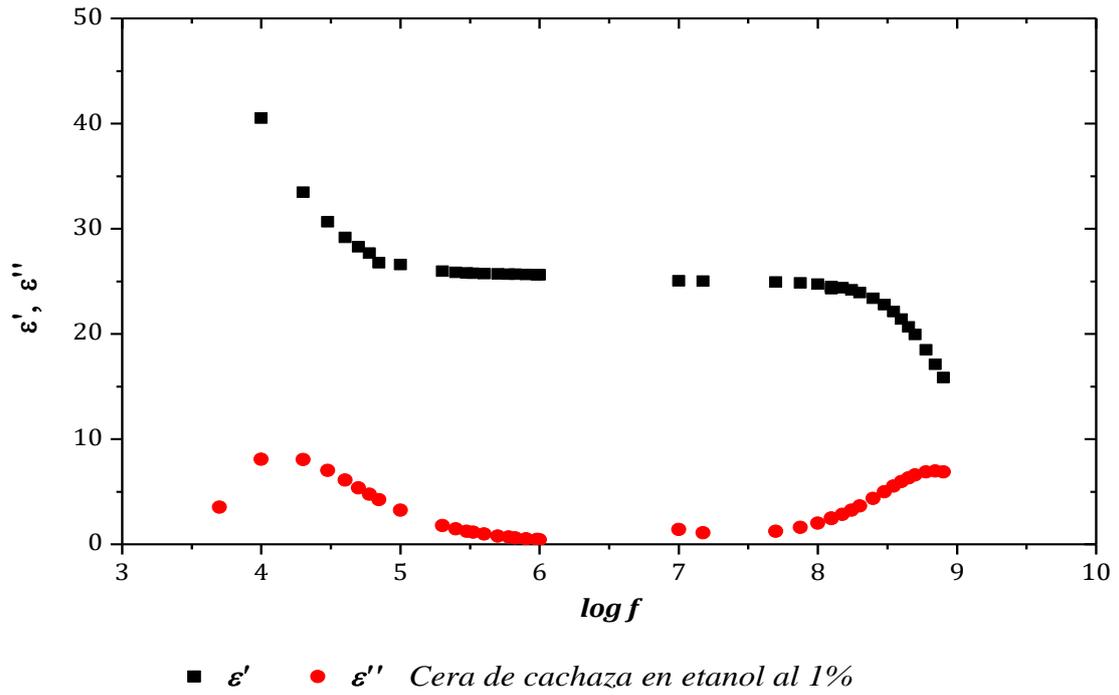


Gráfico V.9 ϵ'' y ϵ' vs. $\log f$ en el rango de 5kHz a 1GHz para una suspensión de cera de cachaza en etanol al 1%

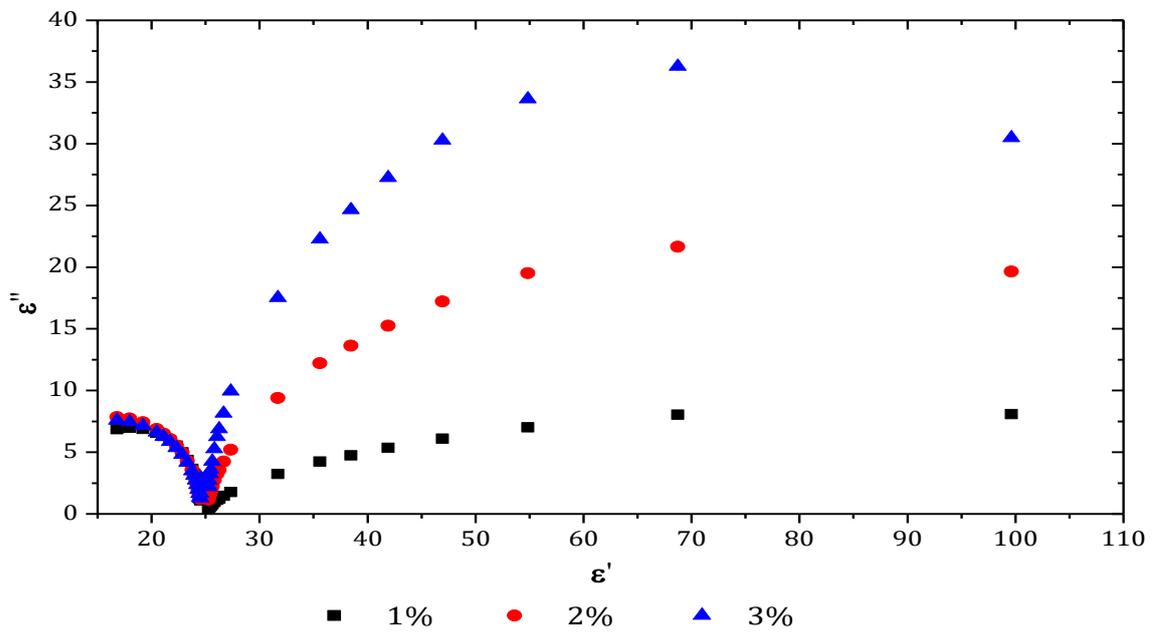


Gráfico V.10. ϵ'' vs. ϵ' en el rango de 5 KHz a 1GHz para las tres concentraciones de suspensiones de cera de cachaza en etanol.

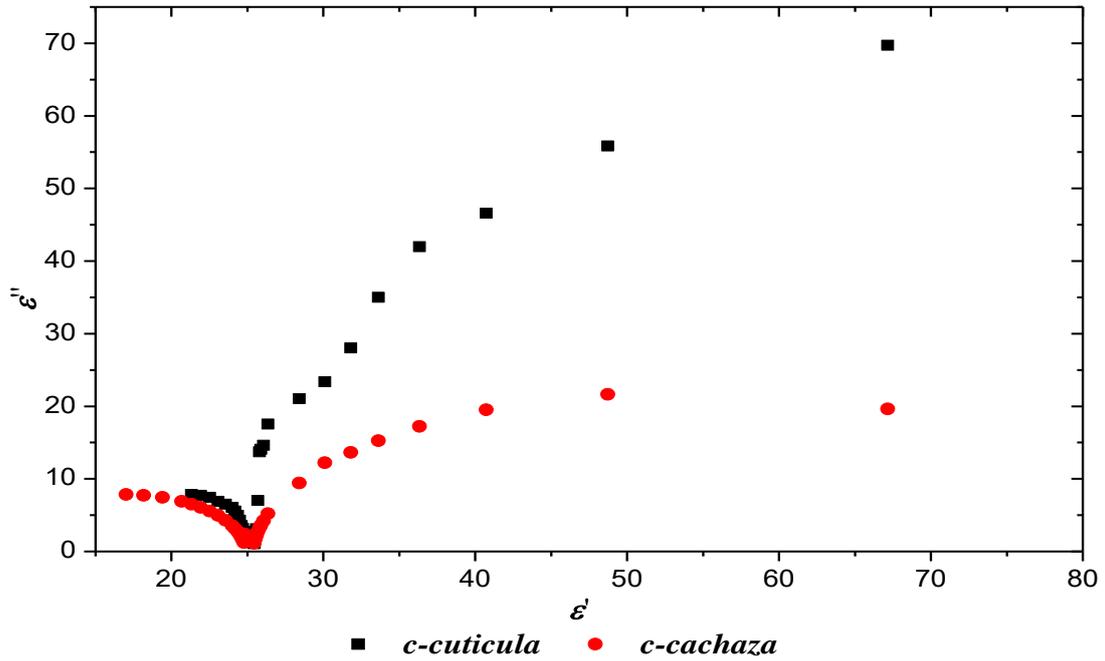


Gráfico V.11 ϵ'' vs. ϵ' en el rango de 5KHz a 1GHz para una suspensión de cera de cachaza en etanol comparada con una de cera de cutícula en etanol a igual concentración (2%).

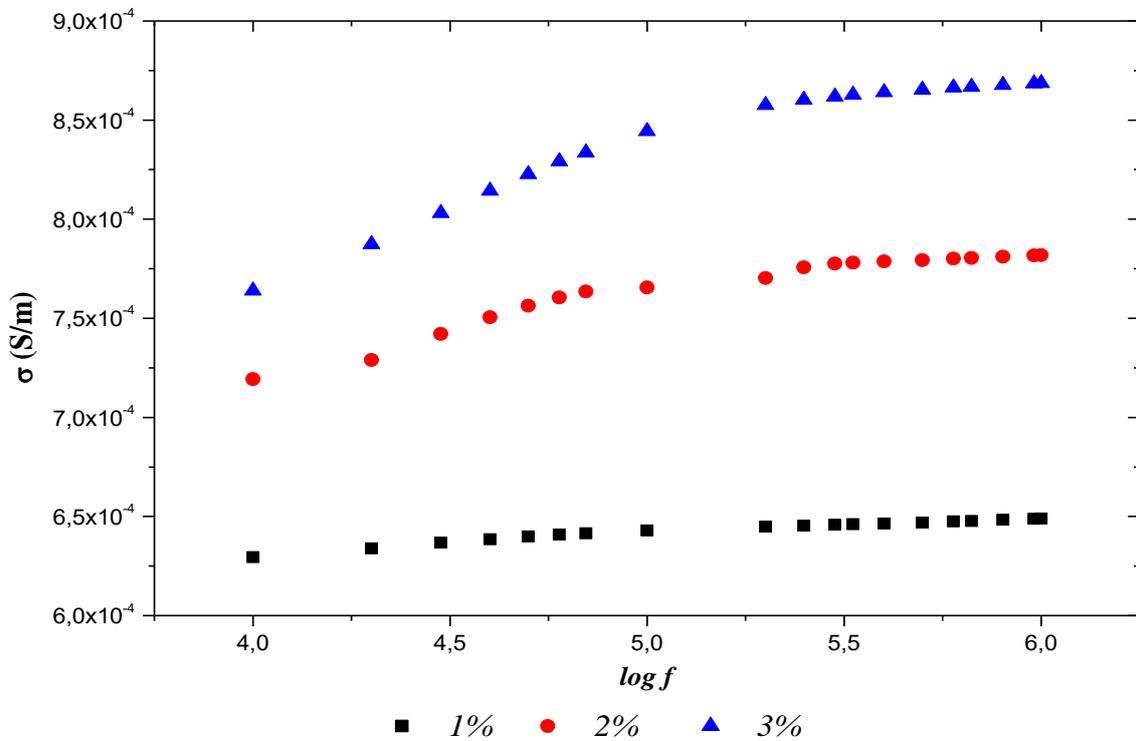


Gráfico V.12 σ vs. $\log f$ en el rango de 5 KHz a 1MHz para las tres concentraciones de suspensiones de cachaza en etanol.

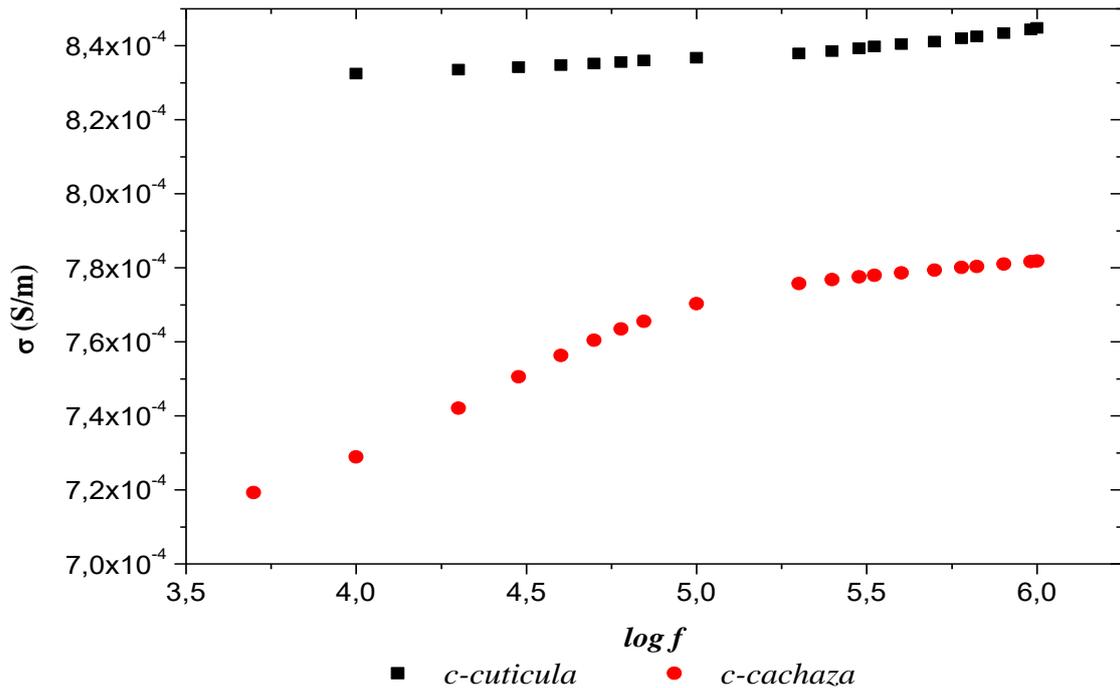


Grafico V.13. σ vs. $\log f$ en el rango de 5KHz a 1GHz para una suspensión de cera de cachaza en etanol comparada con una de cera de cutícula en etanol a igual concentración

Con respecto a los estudios realizados en las ceras tanto de cutícula como de cachaza en solución con etanol se puede realizar el siguiente análisis:

En los gráficos V.10 y V.11 se observan los diagramas de Argand donde se puede ver claramente la formación de dos arcos. En un análisis por separado que se muestra más adelante en éste capítulo, se ve que cada uno corresponde a un determinado rango de frecuencia por lo que se deduce que hay por lo menos dos procesos de relajación. En ambos rangos de frecuencia probablemente se trate de procesos de relajación dipolar (Coelho, 1979) (Figura V.8)

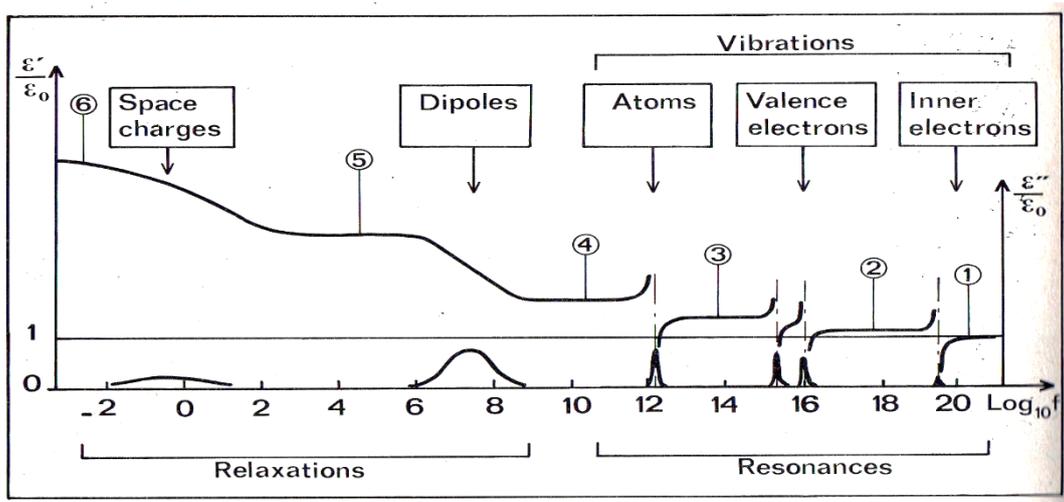


Figura V.8 Representación de varios tipos de interacciones entre campos electromagnéticos con la materia. Fuente: Coelho (1979)

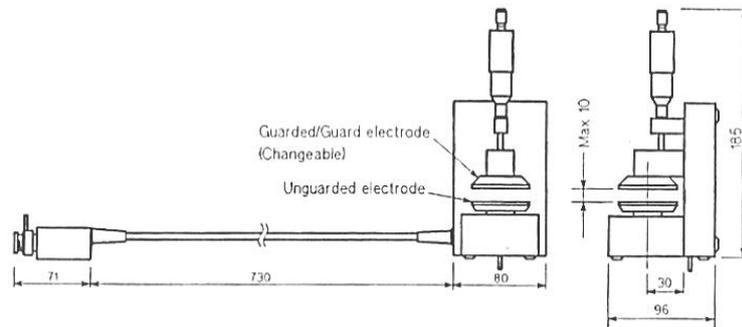
Además puede verse que el valor de permitividad estática en la gráfica está alrededor del valor correspondiente de la permitividad del etanol (24,7 a 25°C según Hill (1969)), mostrando pequeños corrimientos dependientes de la concentración. A bajas frecuencias (gráficos V.12 y V.13) la dependencia de la conductividad con la frecuencia es menor, y pueden observarse diferencias entre las distintas concentraciones y procedencia de las ceras, siendo mayor para las concentraciones más altas y para la cera de cutícula, comparativamente, lo que indicaría que la mayor concentración de alcoholes de alto peso molecular en ésta última (García, 2003), podría tener influencia sobre la conductividad de las suspensiones.

V.4 ESTUDIOS EN CERAS SÓLIDAS.

Las muestras en estado sólido se midieron con la celda HP 1645 1B, utilizando el electrodo B de 5mm de diámetro. (Figuras IV.21y IV.22)



Figura V.9



Note: Dimensions are in millimeters.

Figura V.10

(Fuente: HP16451B Dielectric Test Fixture, operation and service Manual)

Se prepararon muestras cilíndricas utilizando un molde de aluminio. Primero se fundió la cera proveniente de cutícula, y se colocó en el molde hasta el tope. Cuando la cera estaba secándose, se alisó la superficie utilizando una placa de aluminio caliente. (Figura V.11). Las dimensiones de la muestra fueron:

Diámetro: $(3,4 \pm 0,1)cm$

Espesor: $(4,15 \pm 0,05)mm$



Figura V.11 Fotografía de la muestra de cera de cutícula y el molde utilizado para hacerla

Para realizar las mediciones inicialmente se midió el espesor de la muestra usando un tornillo micrométrico incorporado a la celda. Por ello se realizaron varias mediciones en distintas zonas de la muestra para corroborar la uniformidad en el

espesor de la misma, y posteriormente se compararon los valores obtenidos, para garantizar la homogeneidad de la muestra.

En el gráfico V.14 se representó ϵ' vs $\log f$ para las diferentes zonas de la muestra, donde se indican sus respectivos espesores.

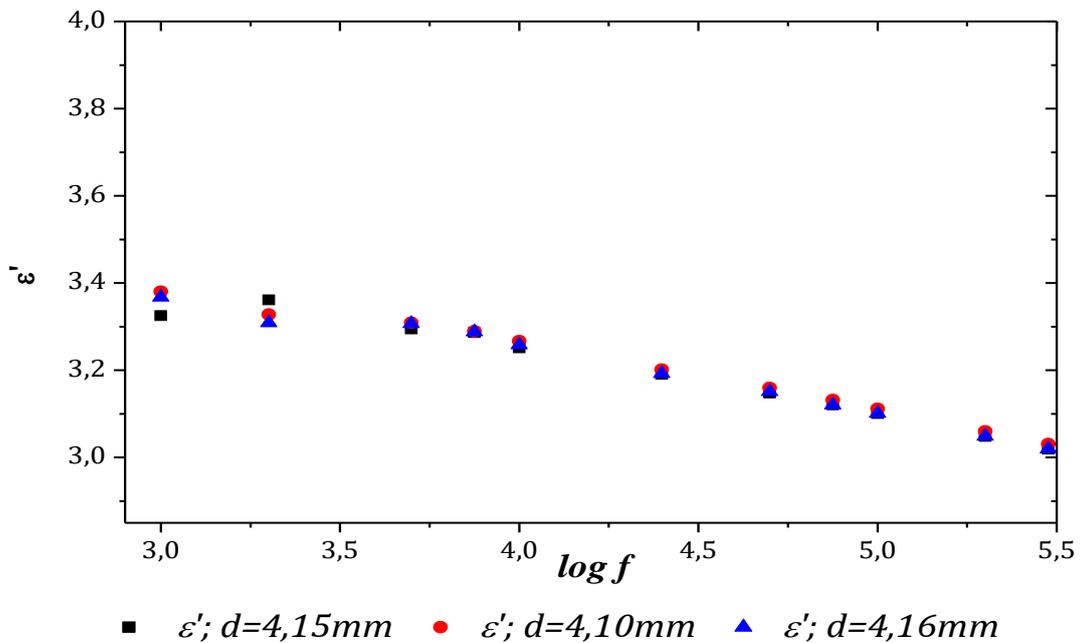


Gráfico V.14 ϵ' vs $\log f$ para las diferentes zonas de la muestra sólida de cera de cutícula. “d” es el espesor de la muestra.

Del gráfico V.14 se puede afirmar que el espesor de la muestra es uniforme con una tolerancia del 1%, y que es homogénea dentro del error en el rango de frecuencia medido.

Se realizó también un diagrama de Argand para la cera de cutícula, gráfico V.15

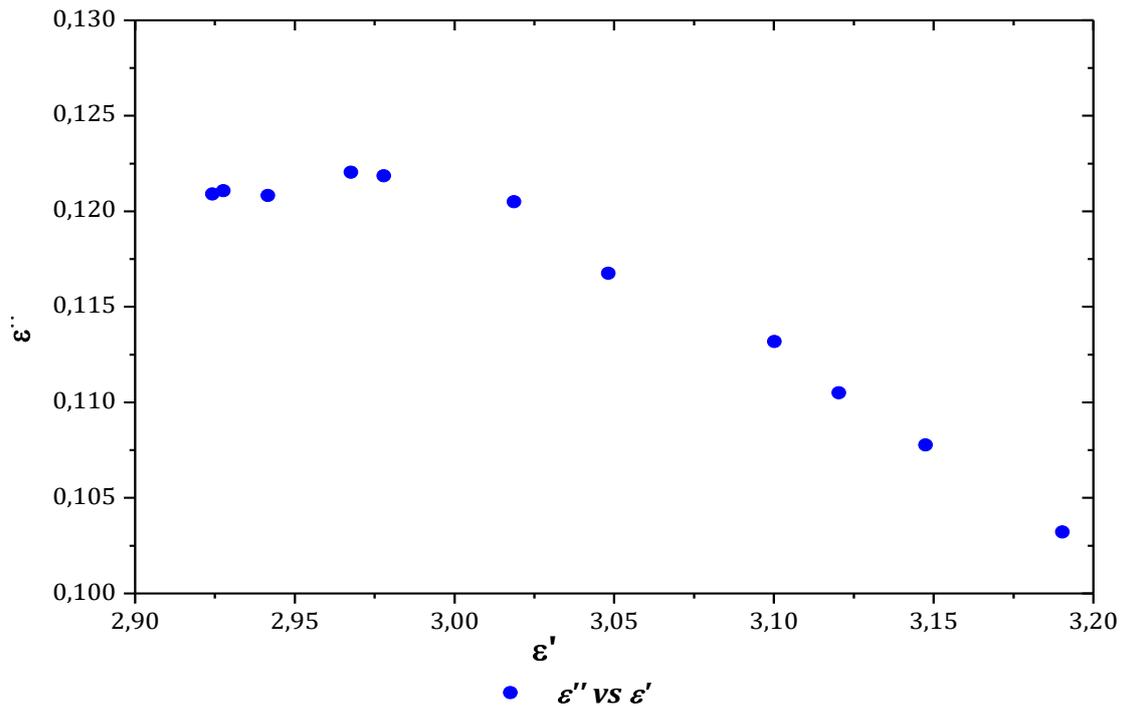


Gráfico V.15 Diagrama de Argand para cera de cutícula con $d=4,15\text{mm}$

En el caso de la cera de cachaza, se trataba de una pasta blanda, de manera que la muestra se preparó, estirándola sobre una superficie lisa de aluminio, colocándole otra placa de aluminio encima para obtener un espesor uniforme, y finalmente recortándola con el mismo molde con el que se preparó la cera de cutícula haciendo presión. Las superficies estaban lisas para evitar cualquier burbuja de aire entre los electrodos. Una vez colocada la muestra se ajustaba el electrodo superior (que se podía hundir en la misma) de manera que no se observara ningún punto alrededor del mismo sin muestra.

Para esta cera se realizaron los gráficos de ϵ' y ϵ'' vs. $\log f$ y el diagrama de Argand (gráficos V.16 y V17). No resultó necesario medir a distintos espesores.

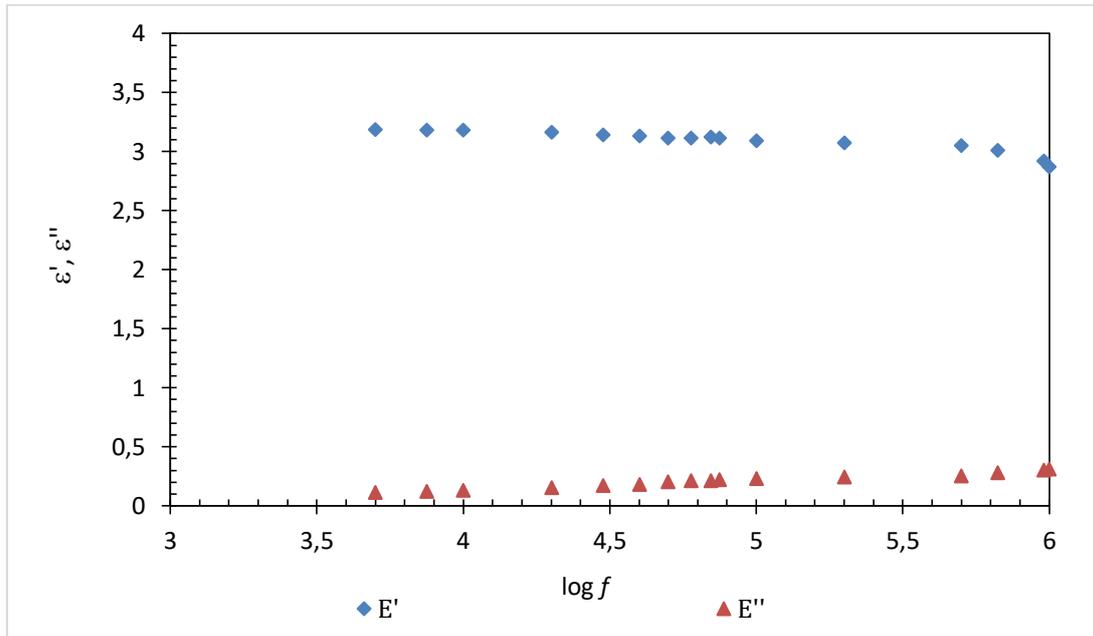


Gráfico V.16 ϵ' y ϵ'' vs. $\log f$ para la muestra sólida de cera cachaza.

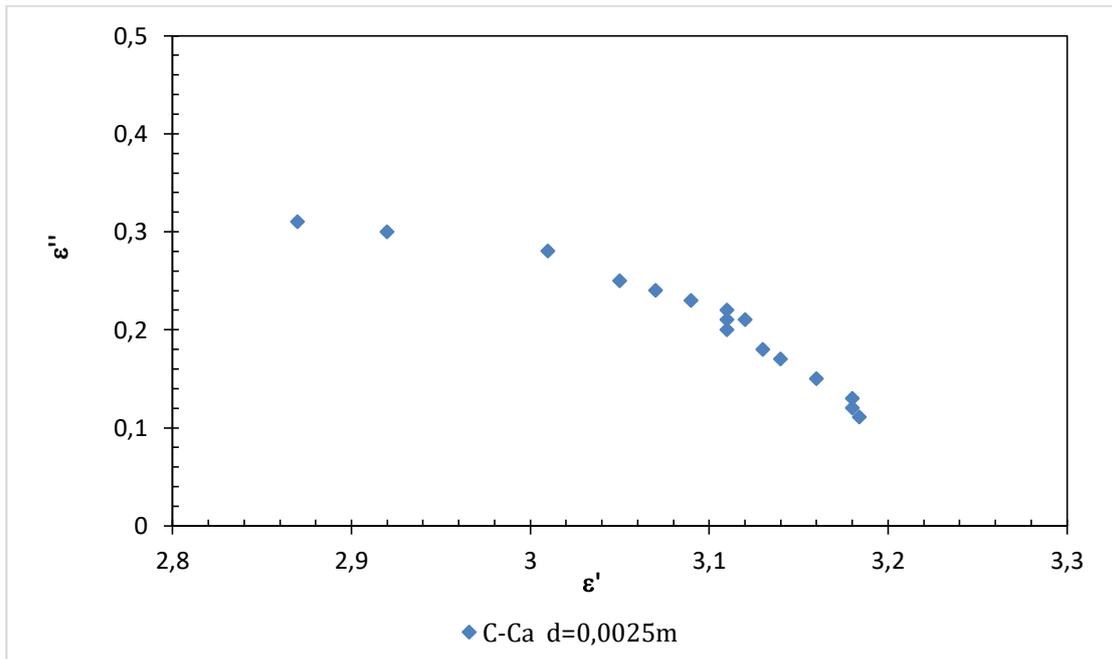


Gráfico V.17 Diagrama de Argand para cera de cutícula con $d=0,0025m$

En la próxima sección se analizará estos resultados aplicando modelos dieléctricos, pero se puede afirmar que ambas ceras tienen una ϵ' que se encuentra alrededor de

3,0 y 3,5; valores que concuerdan con los obtenidos para otras ceras vegetales. (Perlman y Meunier, 1965)

V.5 APLICACIÓN DE MODELOS DIELECTRICOS

Se realizaron ajustes con distintos modelos dieléctricos utilizando los programas *OriginPro 8.0* y *Microsoft Excel 2013*. Los mejores ajustes se obtuvieron a partir del modelo de Havriliak-Negami (ecuaciones II.8.7 y II.8.8), ya que es más general; conteniendo a los de Debye, Cole-Cole y Cole Davison como casos particulares.

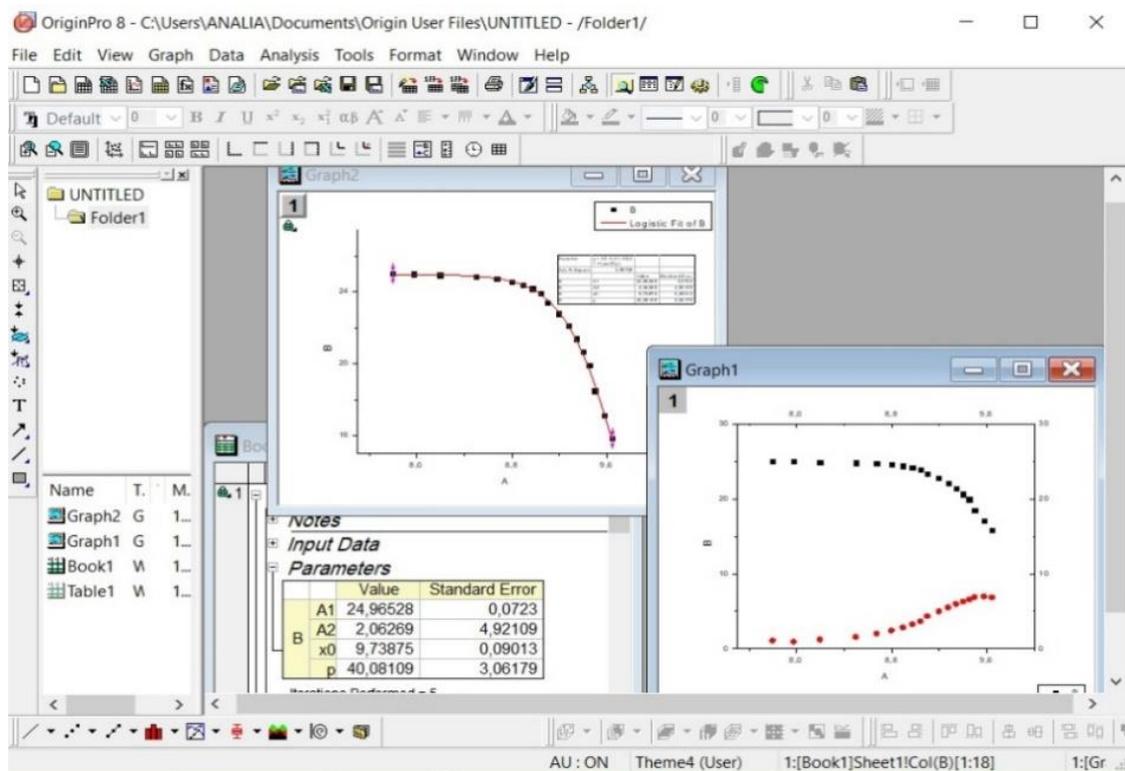


Figura V.12 Detalle de la venta de ajustes de OriginPro 8

Para determinar el valor de τ (el tiempo de relajación) en cada caso, se graficó el $\log \epsilon''$ vs $\log \omega$, y de determinó a partir de las mismas los valores para cada solución en dos rangos de frecuencia (baja: de 5kHz a 1MHz, y alta: de 7,5MHz a 1GHz) ya que se observaron dos posibles relajaciones.

Para determinar los tiempos de relajación en cada rango de frecuencia, y para cada concentración, se graficó $\log \epsilon''$ vs $\log \omega$, y a partir del mismo se determinó el valor de cada τ (ver figura V.13)

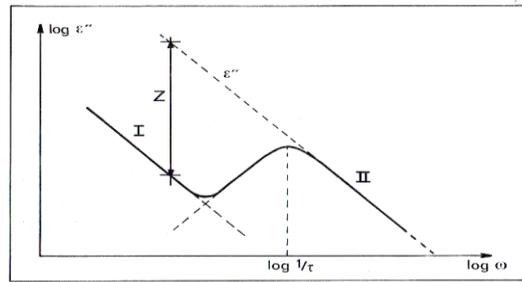


Figura V.13 Detalle del procedimiento para determinar los tiempos de relajación. *Fuente: Coelho, 1979*

En la figura V14, se muestra el gráfico realizado para la solución de cera de cachaza en etanol al 3% para determinar el parámetro τ

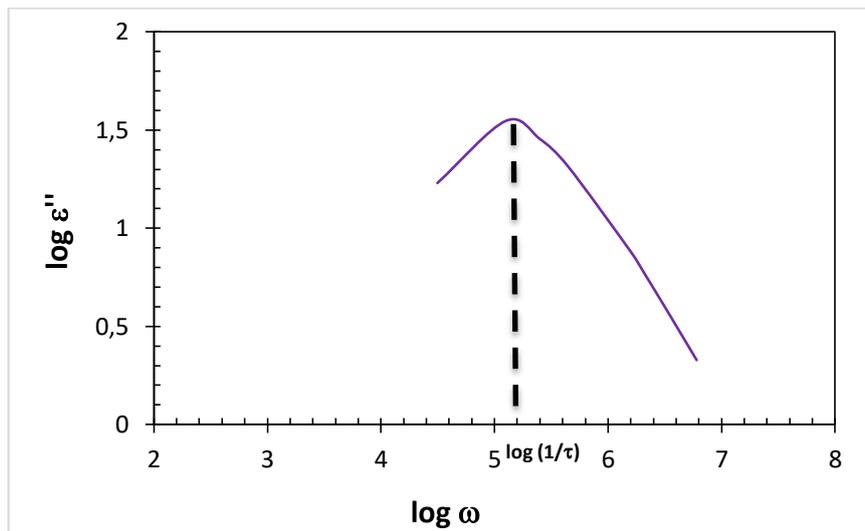


Figura V14 $\log \varepsilon''$ vs. $\log (\omega)$ para C-Ca en etano al 3%.

A continuación se muestran los ajustes para las distintas soluciones, con sus respectivos parámetros.

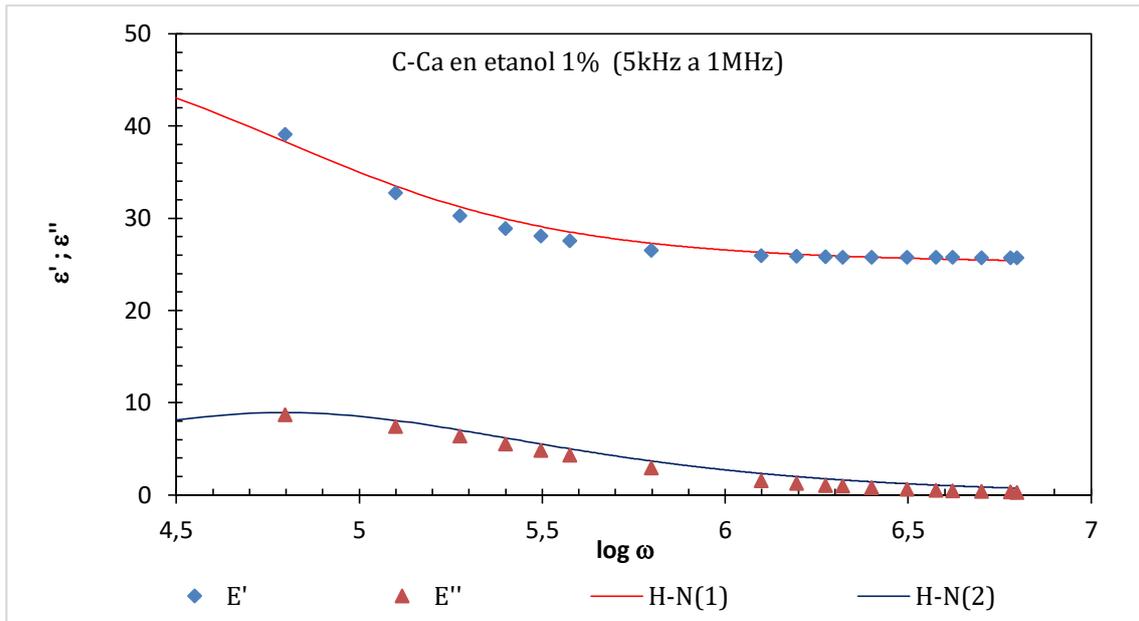


Gráfico V.18. Aplicación del modelo de Havriliak-Negami a la solución de C-Ca con etanol al 1%.

En baja frecuencia. Parámetros: $\epsilon_s = 51,5$; $\epsilon_\infty = 25,1$;

$\alpha = 0,76$; $\beta = 0,99$ y $\tau = 1,62 \cdot 10^{-5}s$

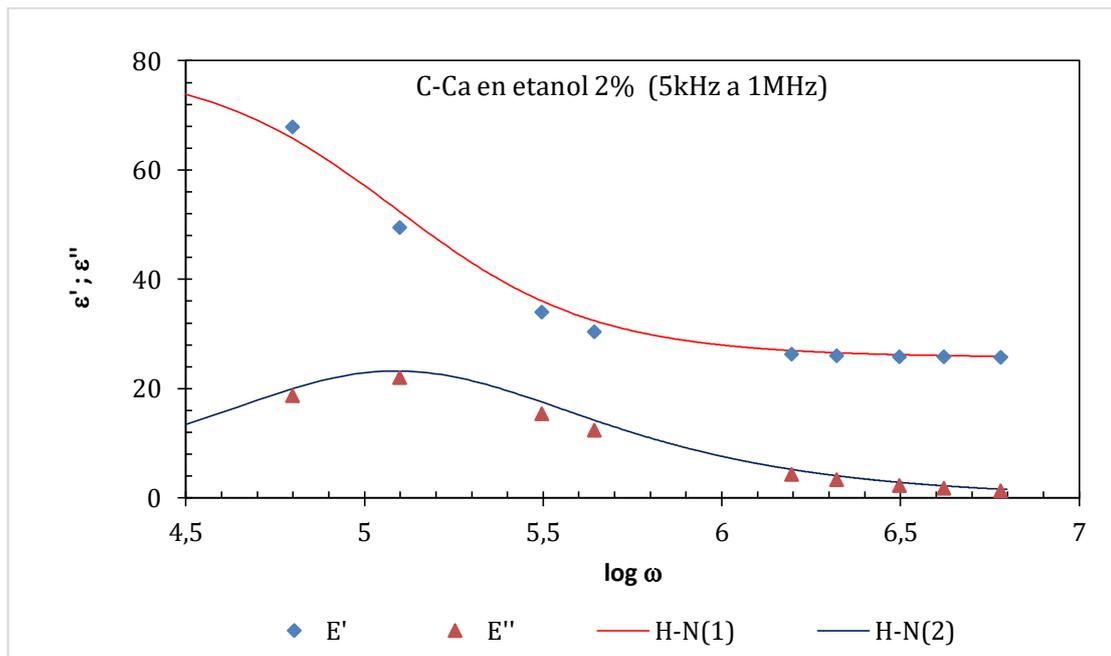


Gráfico V.19. Aplicación del modelo de Havriliak-Negami a la solución de C-Ca con etanol al

2%. En baja frecuencia. Parámetros: $\epsilon_s = 80$; $\epsilon_\infty = 25,6$;

$\alpha = 0,9$; $\beta = 1$ y $\tau = 8,13 \cdot 10^{-6}s$ Dado que $\beta = 1$ el modelo se reduce a la ecuación de Cole-

Cole

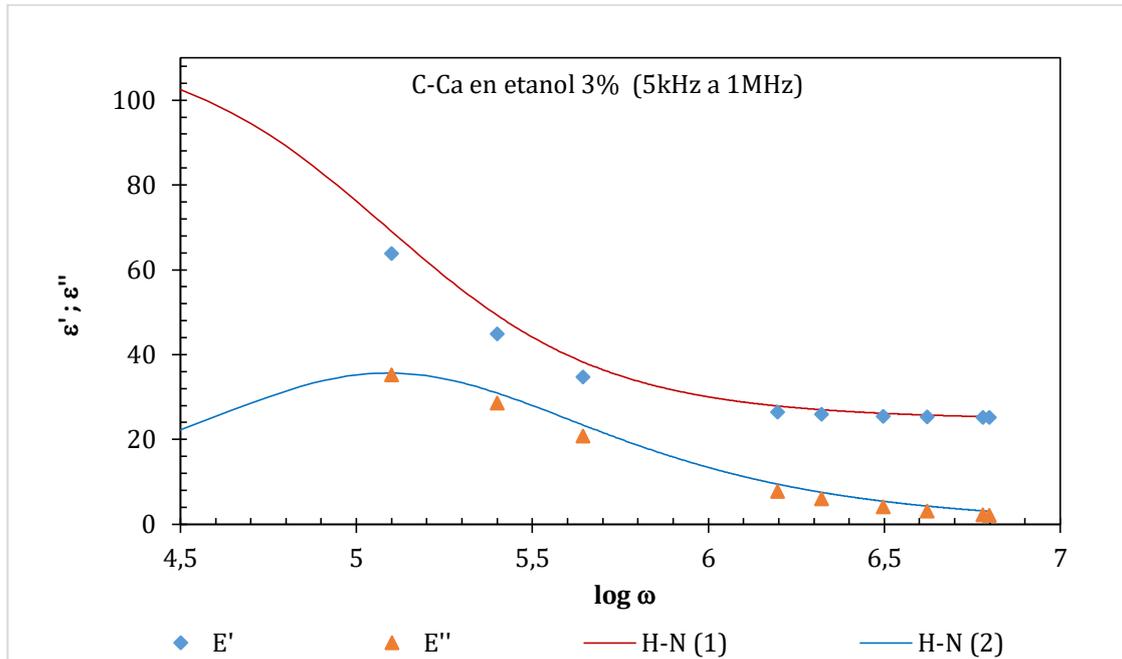


Gráfico V.20. Aplicación del modelo de Havriliak-Negami a la solución de C-Ca con etanol al 3%. En baja frecuencia. Parámetros: $\epsilon_s = 115$; $\epsilon_\infty = 24,5$; $\alpha = 0,85$; $\beta = 1$ y $\tau = 8,12 \cdot 10^{-6}s$. Dado que $\beta = 1$ el modelo se reduce a la ecuación de Cole-Cole

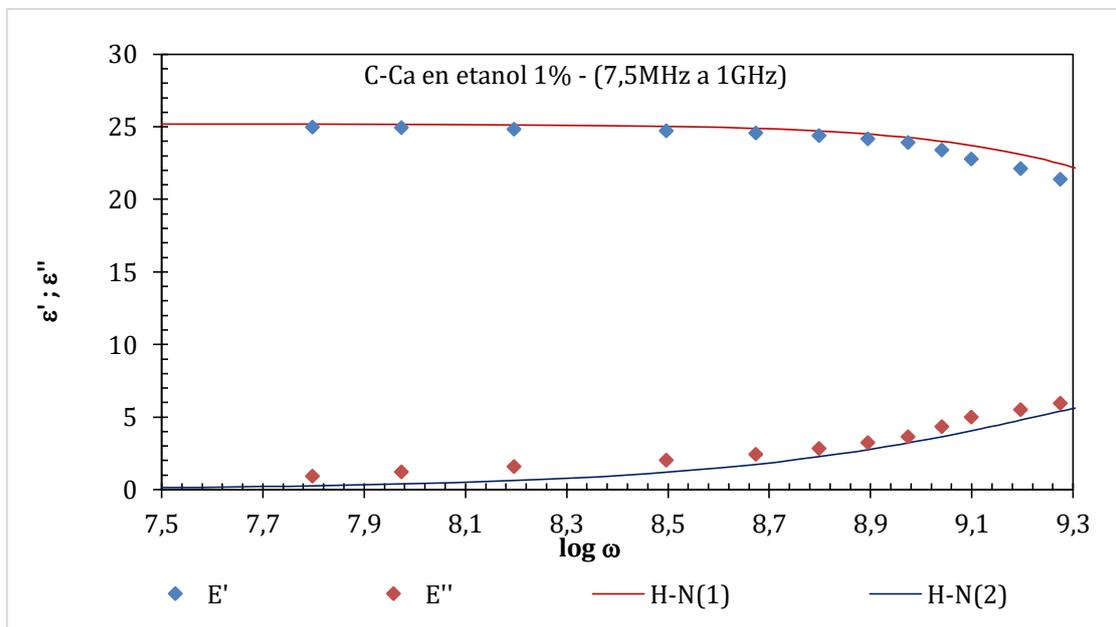


Gráfico V.21. Aplicación del modelo de Havriliak-Negami a la solución de C-Ca con etanol al 1%. En alta frecuencia. Parámetros: $\epsilon_s = 25,2$; $\epsilon_\infty = 10,0$; $\alpha = 0,96$; $\beta = 1$ y $\tau = 2,29 \cdot 10^{-10}s$. Dado que $\beta = 1$ el modelo se reduce a la ecuación de Cole-Cole

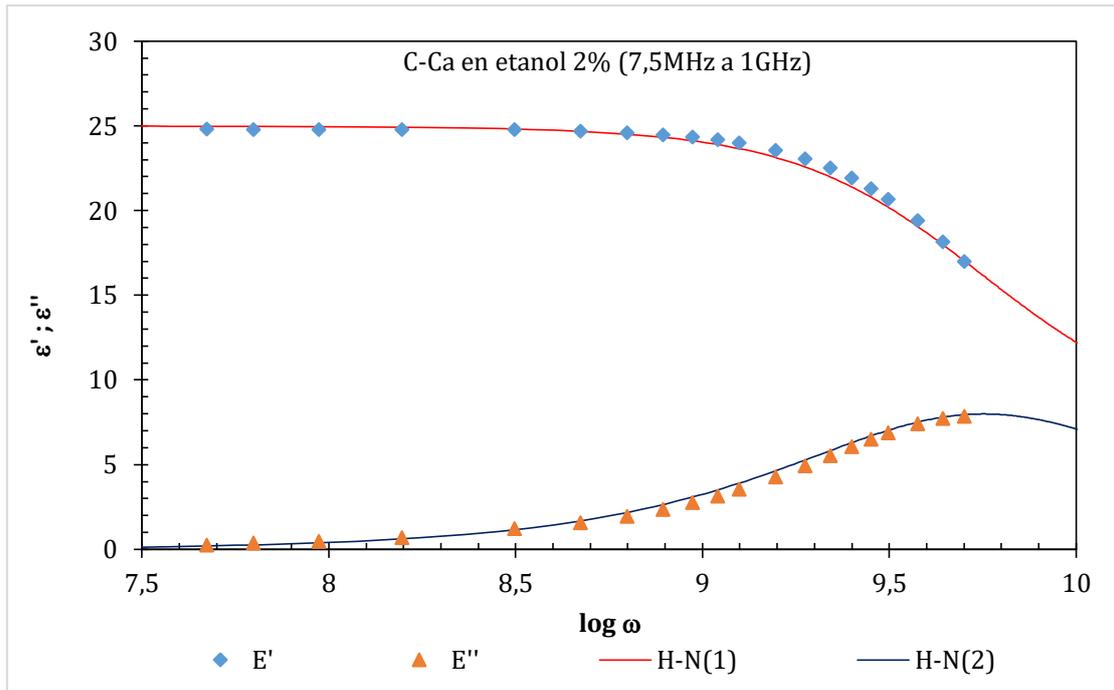


Gráfico V.22. Aplicación del modelo de Havriliak-Negami a la solución de C-Ca con etanol al 2%. En alta frecuencia. Parámetros: $\epsilon_s = 25$; $\epsilon_\infty = 6,8$; $\alpha = 0,94$; $\beta = 0,92$ y $\tau = 1,9 \cdot 10^{-10} s$.

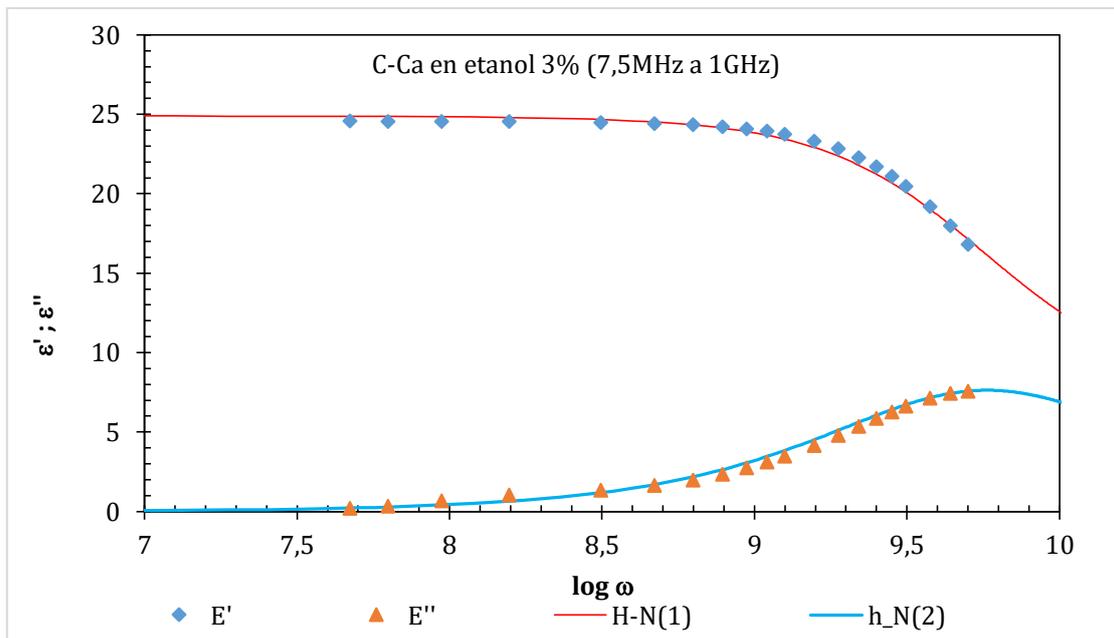


Gráfico V.23. Aplicación del modelo de Havriliak-Negami a la solución de C-Ca con etanol al 3%. En alta frecuencia. Parámetros: $\epsilon_s = 24,9$; $\epsilon_\infty = 6,8$; $\alpha = 0,92$; $\beta = 0,9$ y $\tau = 1,9 \cdot 10^{-10} s$.

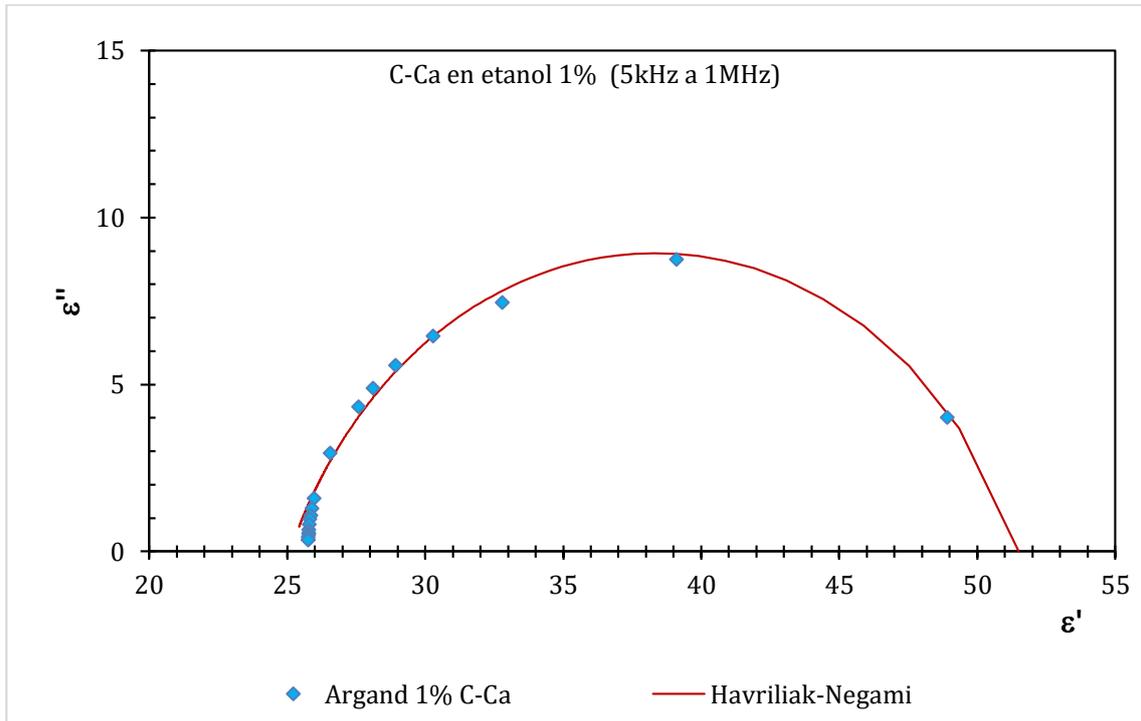


Gráfico V.24. Aplicación del modelo de Havriliak-Negami al diagrama de Argand de la solución de C-Ca con etanol al 1%. En baja frecuencia. Parámetros: $\epsilon_s = 51,5$; $\epsilon_\infty = 25,1$; $\alpha = 0,76$; $\beta = 0,99$ y $\tau = 1,62 \cdot 10^{-5}s$

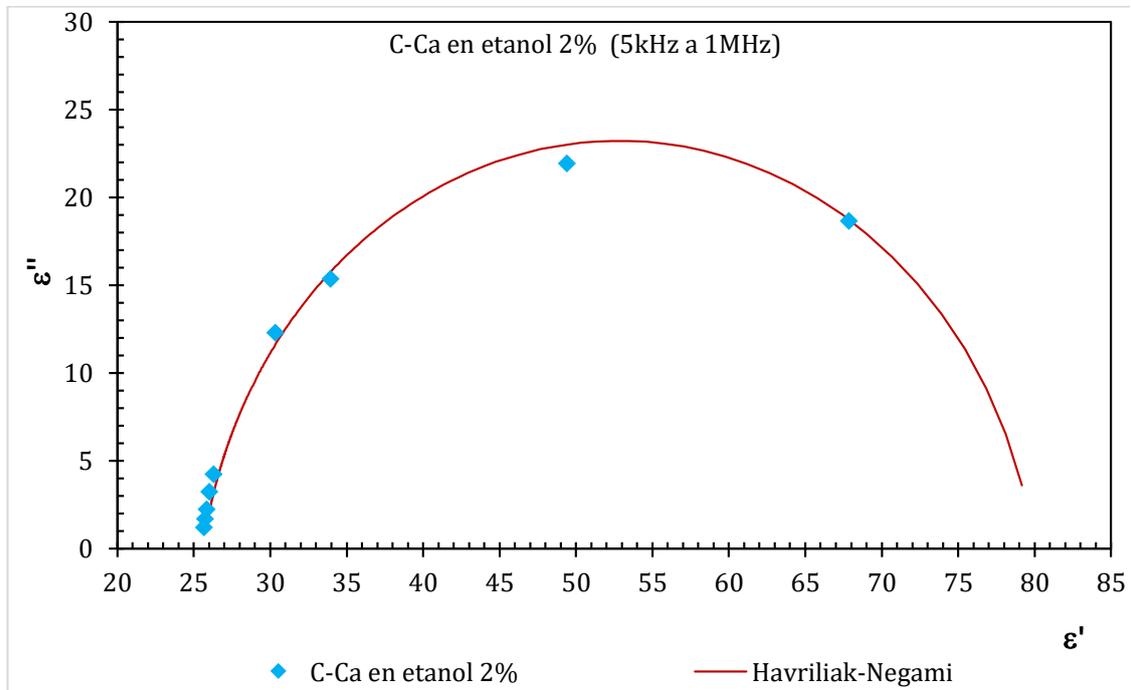


Gráfico V.25 Aplicación del modelo de Havriliak-Negami al diagrama de Argand de la solución de C-Ca con etanol al 2%. En baja frecuencia. Parámetros: $\epsilon_s = 80$; $\epsilon_\infty = 25,6$; $\alpha = 0,9$; $\beta = 1$ y $\tau = 8,13 \cdot 10^{-6}s$ Dado que $\beta = 1$ el modelo se reduce a la ecuación de Cole-Cole

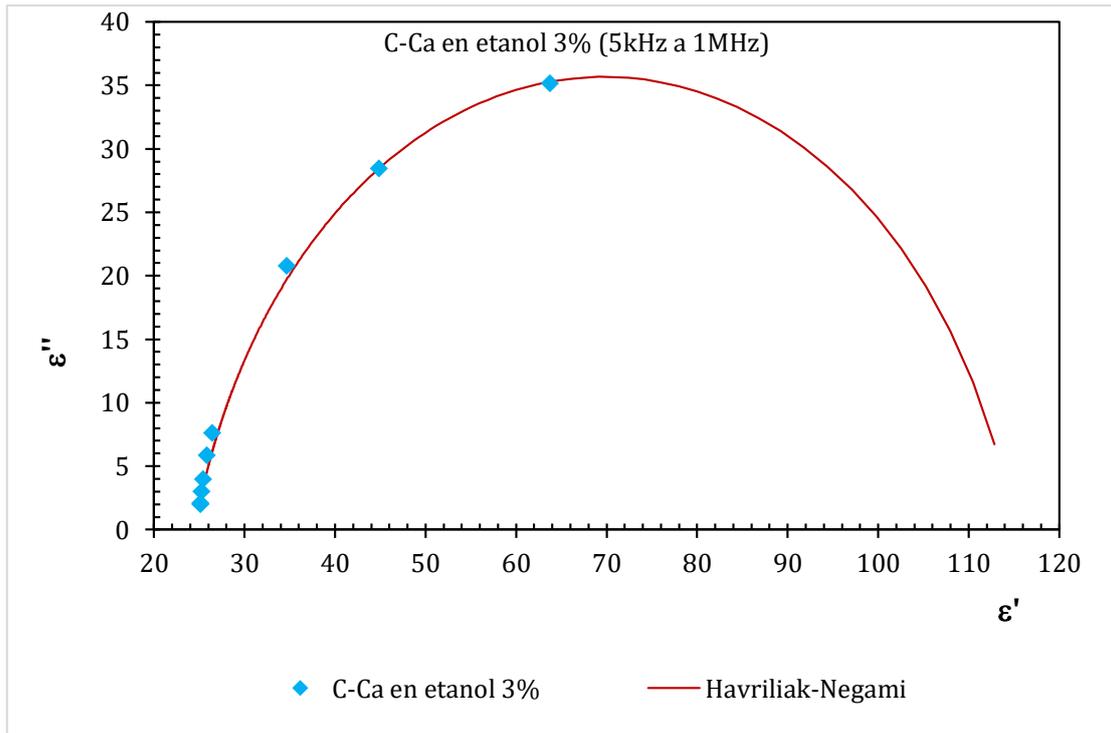


Gráfico V.26. Aplicación del modelo de Havriliak-Negami a la solución de C-Ca con etanol al 3%. En baja frecuencia. Parámetros: $\epsilon_s = 115$; $\epsilon_\infty = 24,5$; $\alpha = 0,85$; $\beta = 1$ y $\tau = 8,12 \cdot 10^{-6}s$ Dado que $\beta = 1$ el modelo se reduce a la ecuación de Cole

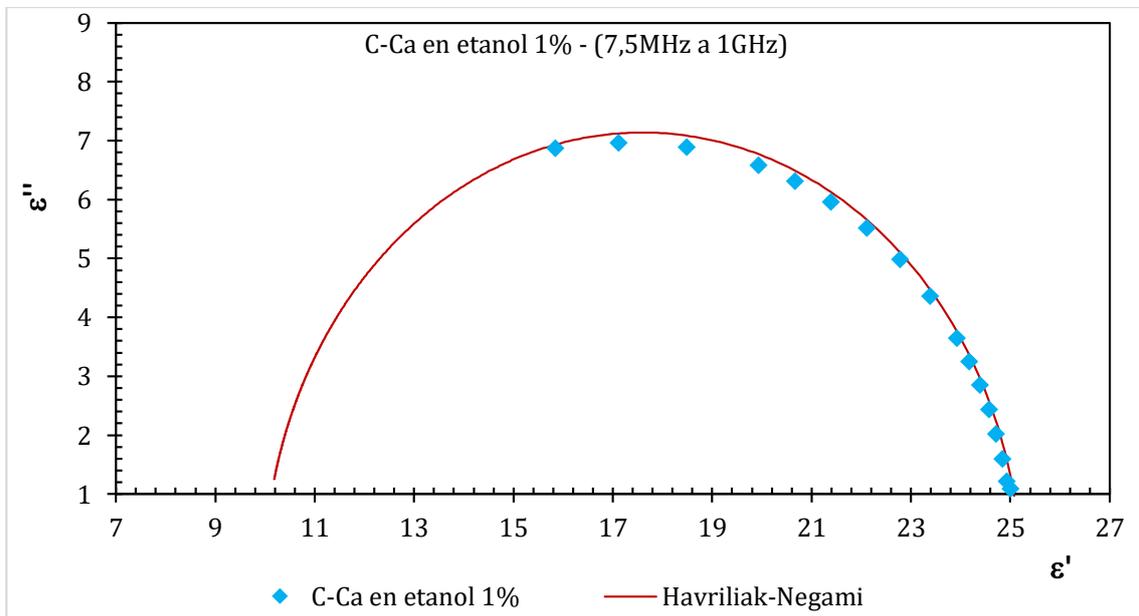


Gráfico V.27. Aplicación del modelo de Havriliak-Negami a la solución de C-Ca con etanol al 1%. En alta frecuencia. Parámetros: $\epsilon_s = 25,2$; $\epsilon_\infty = 10,0$; $\alpha = 0,96$; $\beta = 1$ y $\tau = 2,29 \cdot 10^{-10}s$. Dado que $\beta = 1$ el modelo se reduce a la ecuación de Cole-Cole

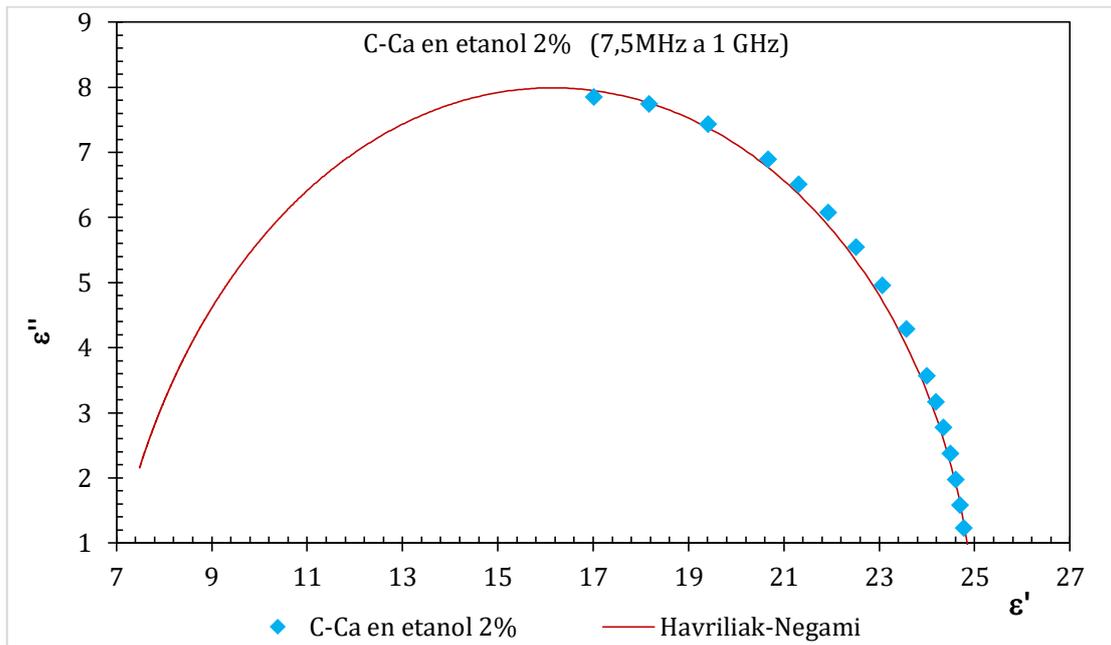


Gráfico V.28. Aplicación del modelo de Havriliak-Negami a la solución de C-Ca con etanol al 2%. En alta frecuencia. Parámetros: $\epsilon_s = 25$; $\epsilon_\infty = 6,8$; $\alpha = 0,94$; $\beta = 0,92$ y $\tau = 1,9 \cdot 10^{-10}s$.

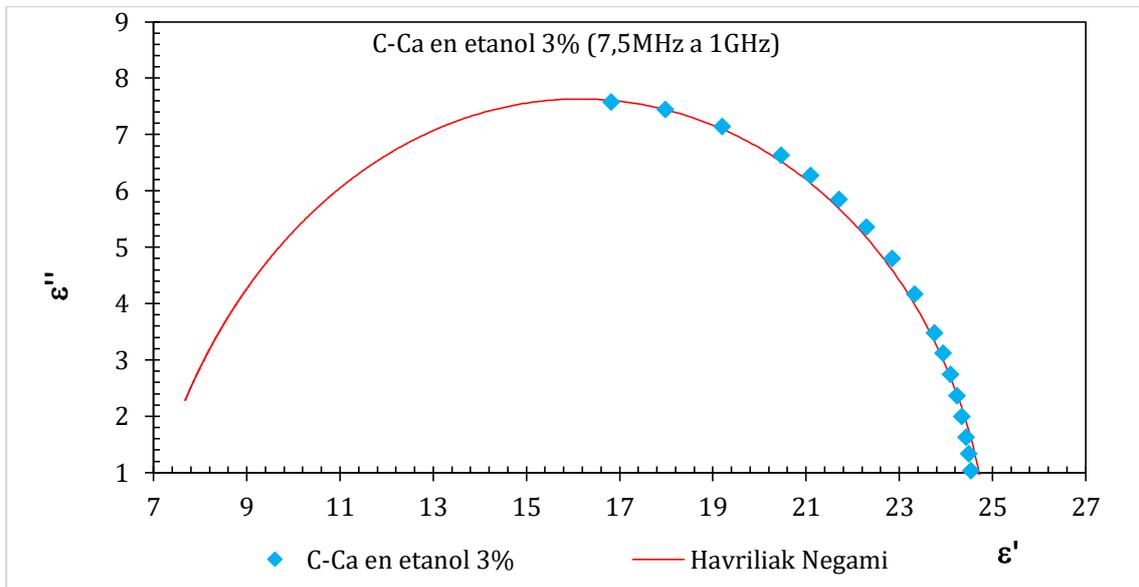


Gráfico V.29. Aplicación del modelo de Havriliak-Negami a la solución de C-Ca con etanol al 3%. En alta frecuencia. Parámetros: $\epsilon_s = 24,9$; $\epsilon_\infty = 6,8$; $\alpha = 0,92$; $\beta = 0,9$ y $\tau = 1,9 \cdot 10^{-10}s$.

La solución de cera de cutícula se realizó al 2% pp, ya que era mucho menos soluble que la de cachaza, y además se obtuvo en general menos cantidad de muestra (gran parte de la misma se usó en las soluciones con tolueno)

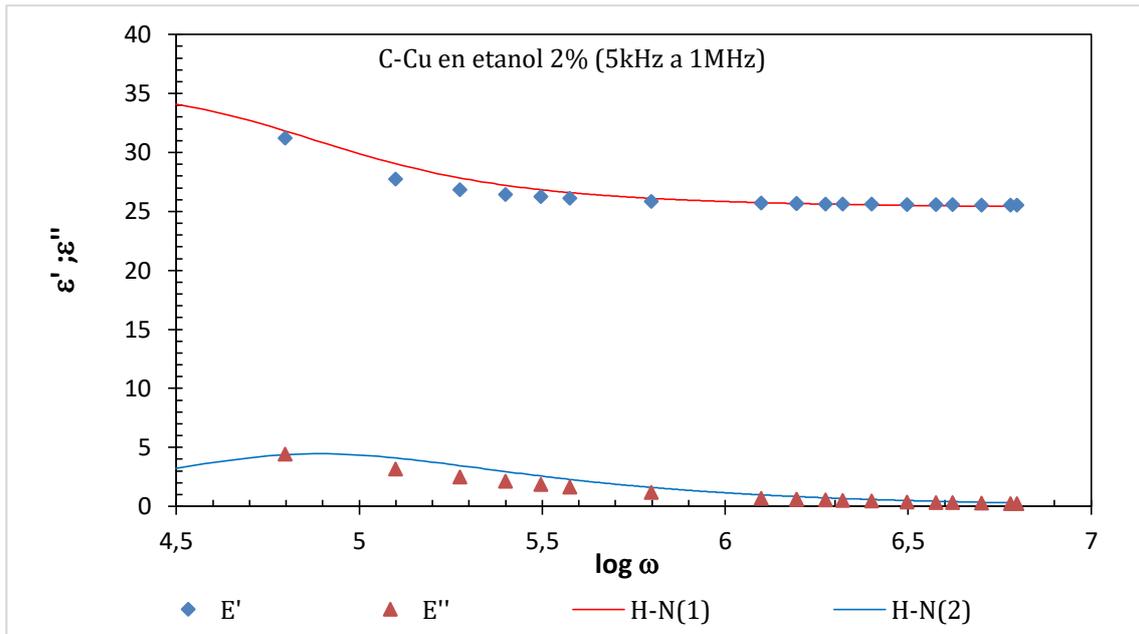


Gráfico V.30. Aplicación del modelo de Havriliak-Negami a la solución de C-Cu con etanol al 2%. En alta frecuencia. Parámetros: $\epsilon_s = 35,5$; $\epsilon_\infty = 25,3$; $\alpha = 0,1$; $\beta = 0,75$ y $\tau = 1,6 \cdot 10^{-5}s$. Dado a que $\alpha = 0,1$, se reduce al modelo de Cole-Davison

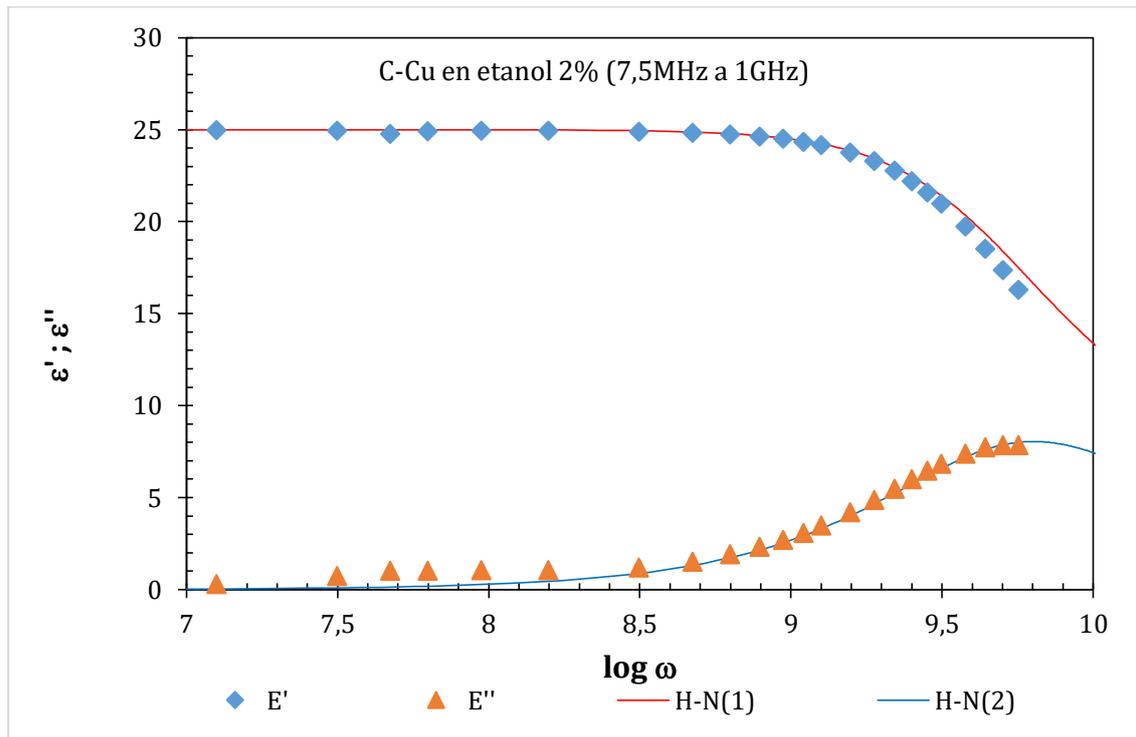


Gráfico V.31. Aplicación del modelo de Havriliak-Negami a la solución de C-Cu con etanol al 2%. En alta frecuencia. Parámetros: $\epsilon_s = 25$; $\epsilon_\infty = 6,8$; $\alpha = 0,99$; $\beta = 0,79$ y $\tau = 1,9 \cdot 10^{-10}s$.

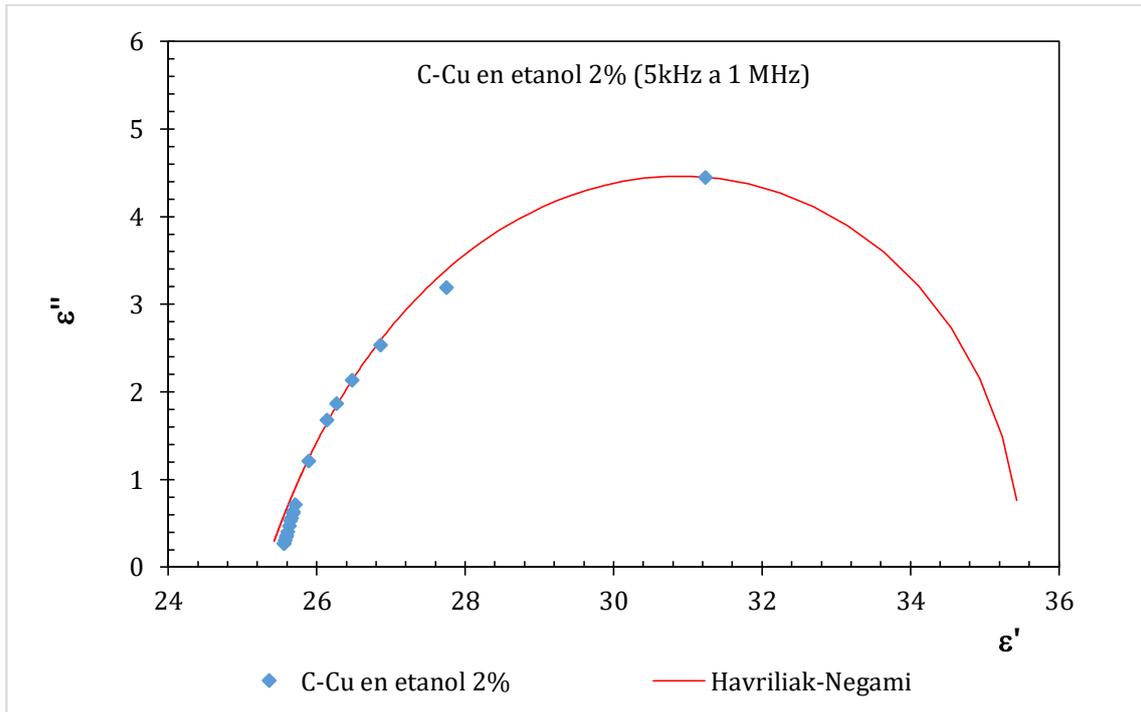


Gráfico V.32. Aplicación del modelo de Havriliak-Negami en el diagrama de Argand para la solución de C-Cu con etanol al 2%. En baja frecuencia. Parámetros: $\epsilon_s = 35,5$; $\epsilon_\infty = 25,3$; $\alpha = 0,1$; $\beta = 0,75$ y $\tau = 1,6 \cdot 10^{-5}s$.

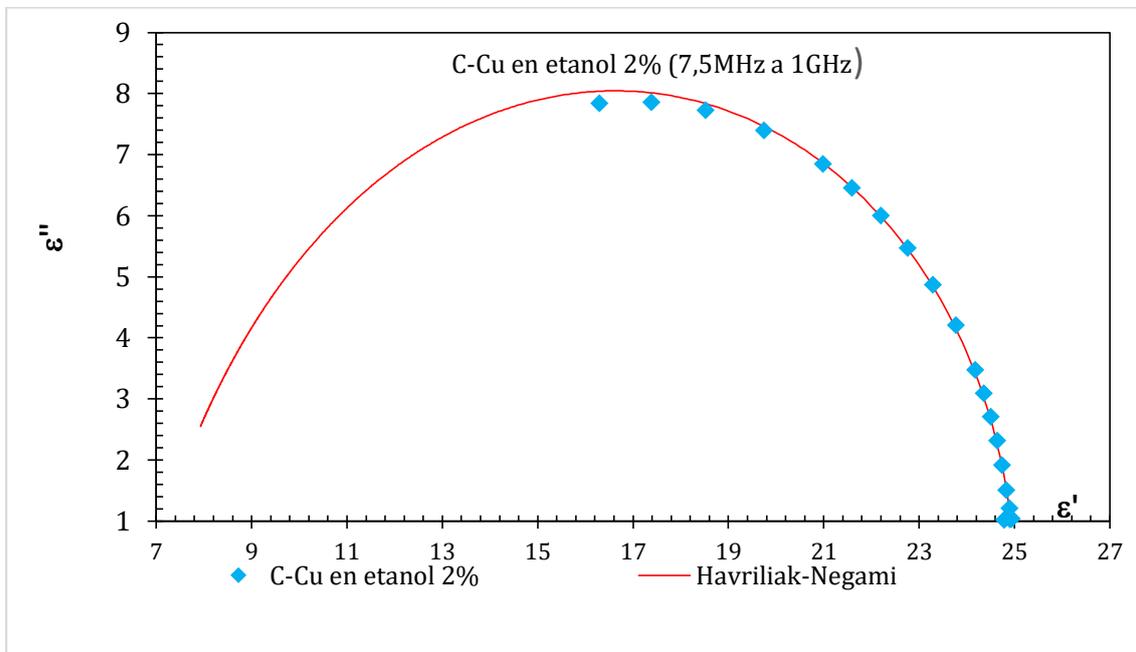


Gráfico V.33. Aplicación del modelo de Havriliak-Negami en el diagrama de Argand para la solución de C-Cu con etanol al 2%. En alta frecuencia. Parámetros: $\epsilon_s = 25$; $\epsilon_\infty = 6,8$; $\alpha = 0,99$; $\beta = 0,79$ y $\tau = 1,9 \cdot 10^{-10}s$

A continuación se muestra la aplicación de los modelos en las muestras de ceras puras.

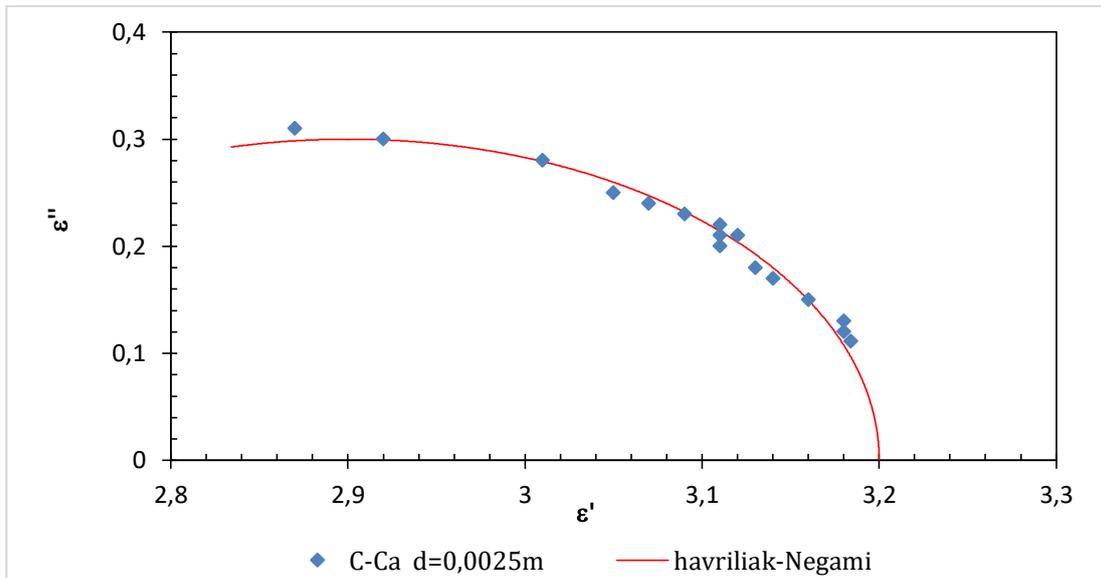


Gráfico V.34. Aplicación del modelo de Havriliak-Negami en el diagrama de Argand para la solución de C-Ca pura. Parámetros: $\epsilon_s = 3,2$; $\epsilon_\infty = 2,6$; $\alpha = 1$; $\beta = 1$ y $\tau = 1,9 \cdot 10^{-7}s$. En este caso se puede aplicar directamente Debye.

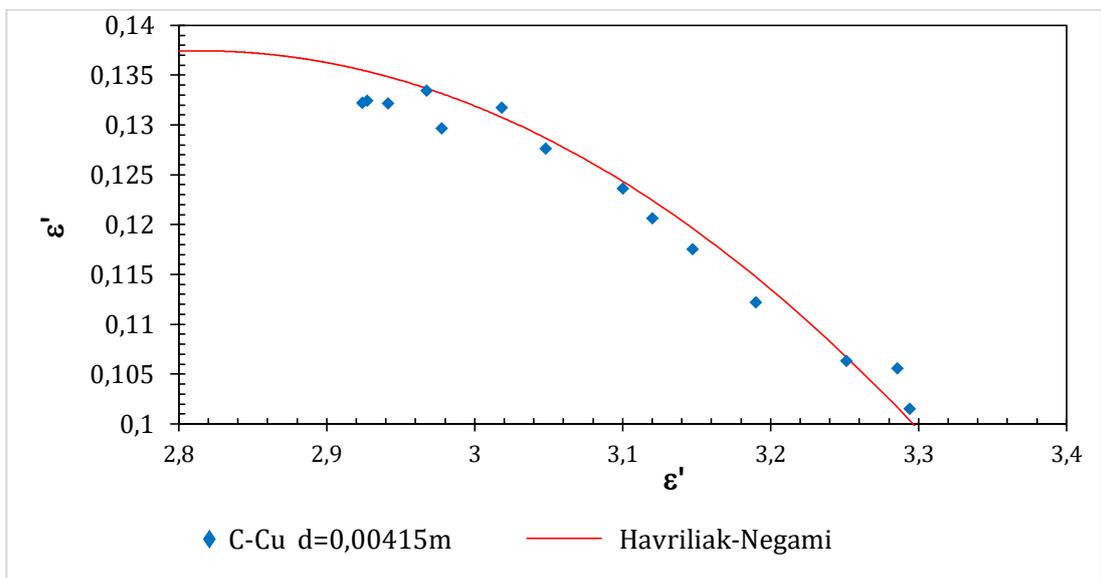


Gráfico V.35. Aplicación del modelo de Havriliak-Negami en el diagrama de Argand para la solución de C-Cu pura. Parámetros: $\epsilon_s = 3,73$; $\epsilon_\infty = 1,19$; $\alpha = 19$; $\beta = 98$ y $\tau = 2,5 \cdot 10^{-7}s$.

Comparación entre los parámetros obtenidos

Rango de frecuencia	τ (s)		ϵ_s		ϵ_∞		α		β	
	Baja	Alta	Baja	Alta	Baja	Alta	Baja	Alta	Baja	Alta
1%	$1,62 \cdot 10^{-5}$	$2,29 \cdot 10^{-10}$	51,5	25,2	25,1	10,0	0,76	0,96	0,99	1
2%	$8,13 \cdot 10^{-6}$	$1,90 \cdot 10^{-10}$	80,0	25,0	25,6	6,8	0,90	0,99	1	0,92
3%	$8,12 \cdot 10^{-6}$	$1,90 \cdot 10^{-10}$	115,0	24,9	24,5	6,8	0,85	0,92	1	0,90

Tabla V.1 Parámetros obtenidos de la aplicación de las ecuaciones de Havriliak-Negami a soluciones de cera de cachaza en etanol a distintas concentraciones

Rango de frecuencia	τ (s)		ϵ_s		ϵ_∞		α		β	
	Baja	Alta	Baja	Alta	Baja	Alta	Baja	Alta	Baja	Alta
C-Ca	$8,13 \cdot 10^{-6}$	$1,90 \cdot 10^{-10}$	80,0	25,0	25,6	6,8	0,90	0,99	1	0,92
C-Cu	$1,60 \cdot 10^{-5}$	$1,90 \cdot 10^{-10}$	35,5	25,0	25,3	6,8	1	0,75	0,99	0,79

Tabla V.2 Parámetros obtenidos de la aplicación de las ecuaciones de Havriliak-Negami a soluciones de cera de cachaza y de cutícula en etanol a igual concentración-

	τ (s)	ϵ_s	ϵ_∞	α	β
C-Ca	$1,9 \cdot 10^{-7}$	3,20	2,60	1	1
C-Cu	$2,50 \cdot 10^{-7}$	3,73	1,84	0,19	0,98

Tabla V.3 Parámetros obtenidos de la aplicación de las ecuaciones de Havriliak-Negami a ceras de cachaza y de cutícula.

Para analizar la validez de la aplicación del modelo, se realizó un ajuste lineal de cada variable obtenida de datos experimentales (ϵ' y ϵ'') versus la obtenida a través de las ecuaciones de Havriliak-Negami, cuyos resultados se muestran en la tabla V.4

Muestra	Variable analizada	Pendiente		R ²	
		Rango de frecuencia			
		Baja	Alta	Baja	Alta
C-Ca en etanol 1%	ϵ'	1,01	1,03	0,97	0,91
	ϵ''	1,01	0,89	0,98	0,95
C-Ca en etanol 2%	ϵ'	1,02	0,99	0,99	0,99
	ϵ''	1,09	1,07	0,99	0,99
C-Ca en etanol 3%	ϵ'	0,95	0,99	0,95	0,98
	ϵ''	1,09	1,03	0,98	0,99
C-Cu en etanol 2%	ϵ'	1,008	1,009	0,93	0,97
	ϵ''	1,1	0,97	0,95	0,98
C-Ca	ϵ'	1,01	-	0,89	-
	ϵ''	0,78	-	0,88	-
C-Cu	ϵ'	0,96	-	0,97	-
	ϵ''	1,06	-	0,90	-

Tabla V.4. Parámetros de las regresiones lineales para análisis de aplicabilidad de los modelos

Como puede verse en la tabla V.4 en general los ajustes son muy buenos, salvo en el caso de las ceras puras, especialmente la de cachaza. Por lo que sería interesante en un futuro realizar más estudios sobre este tipo de cera, y aplicar diferentes modelos.

CAPÍTULO VI: MEDICIONES DE PROPIEDADES REOLÓGICAS

Para caracterizar las propiedades reológicas de las ceras se usó un reómetro Anton Paar modelo MCR 301 con un accesorio P-PTD200-SN80468899 y un sistema de medición PP25-SN17004 de placas paralelas de 25 mm de diámetro, con separación entre placas $d=0,5$ mm y con sistema Peltier de control de temperatura.



Figura VI.1 Reómetro Anton Paar modelo MCR 301

Las curvas de flujo se obtuvieron en el rango de gradiente de corte de $1-100 \text{ s}^{-1}$ registrándose el esfuerzo de corte resultante. Las mediciones se llevaron a cabo a distintas temperaturas de 75, 80 y 85 °C para la muestra **C-Cu** (cera de cutícula) y de 70, 75, 80, 85 y 90 °C para la muestra **C-Ca** (cera de cachaza). Como se observa, los rangos de temperatura no son los mismos debido a que los puntos de fusión son diferentes para ambas ceras. Las curvas que se muestran son valores medios de tres

mediciones. Los datos del esfuerzo de corte, la velocidad de deformación o gradiente de corte y la viscosidad aparente se obtuvieron directamente del instrumento.

A fin de estudiar la viscoelasticidad de estas ceras, también se efectuaron mediciones en condiciones de flujo oscilatorio obteniéndose el comportamiento de los módulos dinámicos viscoso, G' (Pa), y elástico, G'' (Pa), en función de la frecuencia f (Hz) de oscilación a esfuerzo de corte τ (Pa) constante, y en función de τ a f constante, en el mismo rango para ambas muestras y a 70 °C.

Se obtuvieron las curvas de flujo para τ y la viscosidad η (Pa.s) en función del gradiente de corte $\dot{\gamma}$ (1/s) para ambas muestras a las diferentes temperaturas. gráficos VI.1 y VI.2 representan el comportamiento del esfuerzo τ en función de $\dot{\gamma}$ para las ceras de cutícula C-Cu y de cachaza C-Ca respectivamente, mientras que en las figuras VI.3 y VI.4 se observa el comportamiento de la viscosidad aparente η con $\dot{\gamma}$ para las mismas muestras, también a diferentes temperaturas.

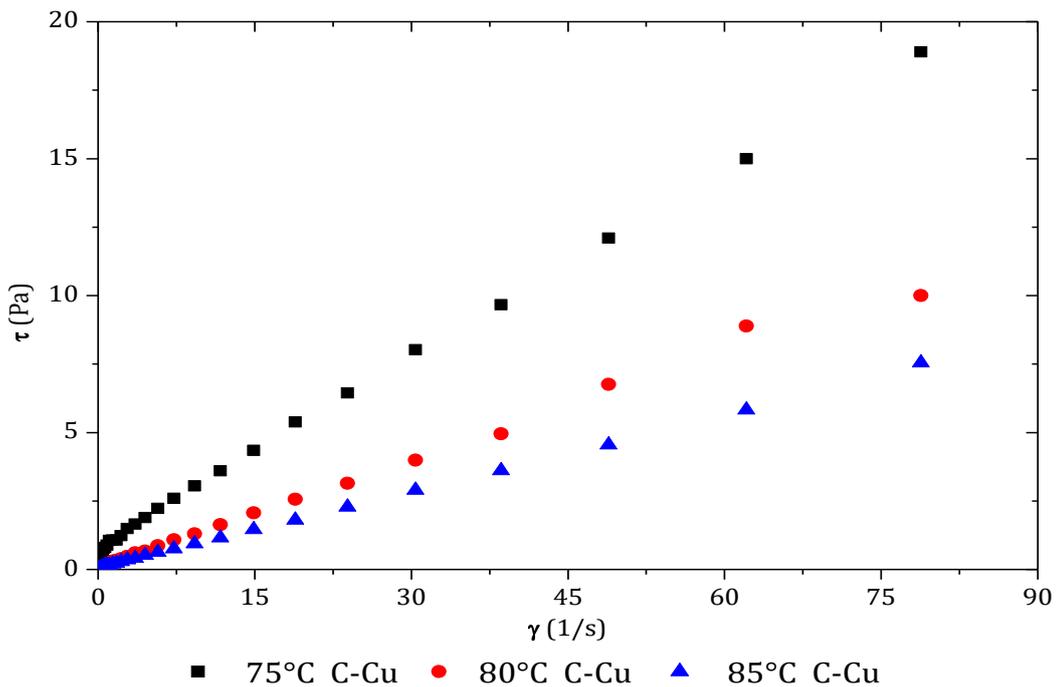


Gráfico VI.1. Esfuerzo de corte τ vs velocidad de deformación $\dot{\gamma}$ para ceras de cutícula a distintas temperaturas

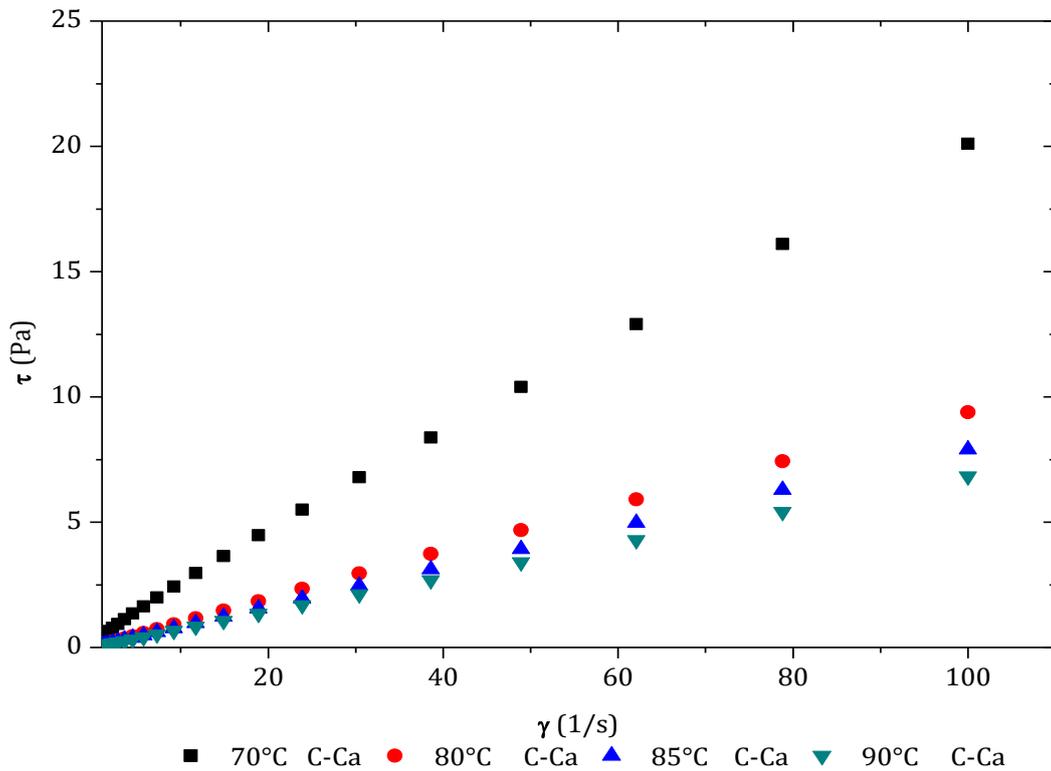


Gráfico VI.2. Esfuerzo de corte τ vs velocidad de deformación $\dot{\gamma}$ para ceras de cachaza a distintas temperaturas

En estas figuras se observa que el esfuerzo de corte, tanto para C-Cu como para C-Ca, desarrolla una línea casi recta con una pendiente marcada en el rango de medición de $\dot{\gamma}$ que indicaría que no es un fluido pseudoplástico, sino tipo plástico. Los valores de τ son mayores para la cera C-Cu. También se observa la disminución de τ con la temperatura con un apartamiento importante de las curvas de temperaturas menores respecto a la de mayor temperatura. Las de 80 y 85 °C respecto a la de 75 °C para el caso de C-Cu y las de 80, 85 y 90 °C respecto a la de 70 °C para la C-Ca.

En los gráficos VI.3 y VI.4 se representa el comportamiento de la viscosidad aparente en función de $\dot{\gamma}$. Se observa, para ambas muestras, una disminución de la viscosidad con el aumento del gradiente de corte $\dot{\gamma}$, siendo esta disminución más abrupta a menor temperatura y muy suave a las temperaturas más elevadas casi superpuestas entre sí. Para la temperatura más baja, a bajos gradientes de corte, $\dot{\gamma} < 10$ 1/s, la viscosidad aparente disminuye marcadamente mientras que a valores mayores de

$\dot{\gamma}$ esta disminución se hace más leve hasta alcanzar el plateau newtoniano de altos $\dot{\gamma}$. Los valores de viscosidad de C-Ca son menores que los de C-Cu en todos los casos.

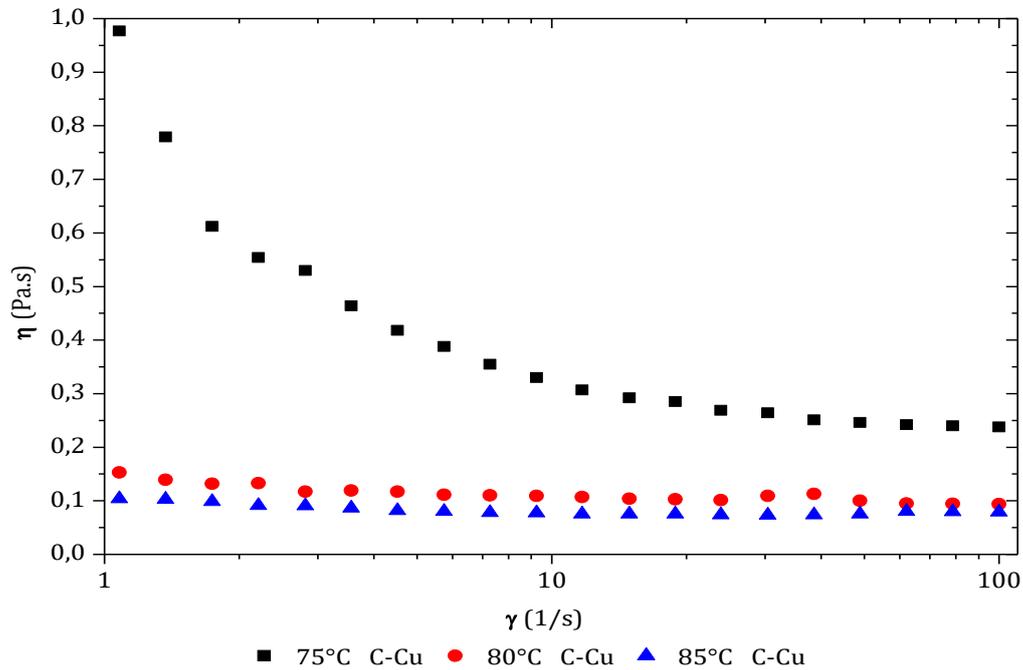


Gráfico VI.3. Viscosidad aparente (η) vs velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) para ceras de cutícula a distintas temperaturas.

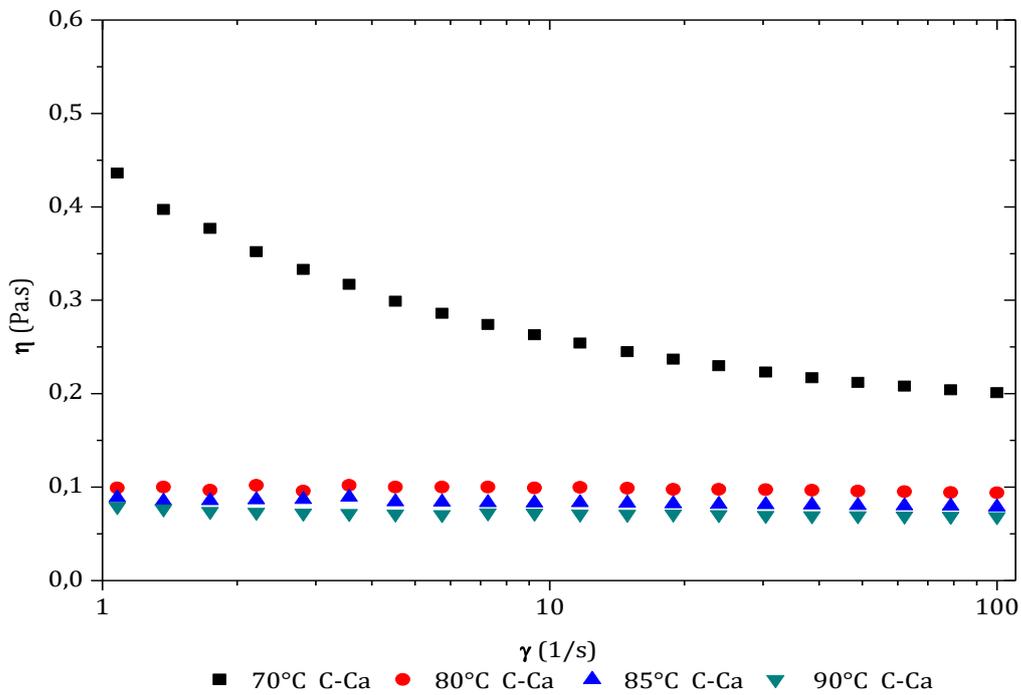


Gráfico VI.4. Viscosidad aparente (η) vs velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) para ceras de cachaza a distintas temperaturas.

Existen diversos modelos para describir adecuadamente el comportamiento de fluidos complejos, como los de *Cross*, *ley de potencias*, *Herschel-Bulkley*, *Bingham*, entre otros,(Barnes et al.1993). En este trabajo se han utilizado los tres últimos mencionados lográndose el mejor ajuste con el modelo de Bingham. La ecuación constitutiva de este modelo,(Barnes et al.1993), está dada por la expresión

$$\tau = \tau_0 + \eta_P \dot{\gamma} \tag{VI.1}$$

Donde τ (Pa) es el esfuerzo de corte en la interfase del fluido y el elemento que produce el esfuerzo; τ_0 (Pa) es el esfuerzo de corte umbral; $\dot{\gamma}$ (s⁻¹) es el gradiente de corte o velocidad de deformación en la interface y η_P (Pas) es la viscosidad plástica. En este modelo, las cantidades τ_0 y η_P (ambas constantes) describen el comportamiento del fluido. A partir de las curvas de flujo, graficos VI.1 y VI.2, se obtuvieron por regresión lineal de los datos según el modelo propuesto (ecuación VI.1), los valores de τ_0 y η_P para cada una de las muestras a las distintas temperaturas. Los resultados, Tabla VI.1, muestran que el ajuste es muy bueno lo que está dado por el valor de R², y confirmaría el comportamiento reológico tipo plástico Bingham. Se observa el alto valor de τ_0 a 75°C, respecto a los de 80 y 85°C para la muestra C-Cu, lo que se explica por la cercanía del punto de fusión (74-75°C) situación que también se da en la muestra C-Ca (punto de fusión 68-70°C). La viscosidad plástica disminuye con la temperatura en ambas muestras.

Muestra	T (°C)	τ_0 (Pa)	η_P (Pa.s)	R ²
C-Cu	75	0,862	0,229	0,999
	80	0,104	0,100	0,995
	85	0,069	0,060	0,999
C-Ca	70	0,339	0,202	0,998
	80	0,022	0,094	0,999
	85	0,014	0,079	0,999
	90	0,014	0,068	0,999

Tabla VI.1. Valores de los parámetros de ajuste según el modelo de Bingham, τ_0 , η_P y R², para las ceras C-Cu y C-Ca, a distintas temperaturas.

Estos resultados son similares a los obtenidos por otros autores, (Remedios Castañeda et al, 2001).

La influencia de la temperatura sobre la viscosidad aparente es descrita a partir de la ecuación de Arrhenius:

$$\eta = \eta_0 e^{E_a/RT} \quad \text{VI.2}$$

Donde η_0 es un parámetro considerado como la viscosidad a temperatura infinita (Pa s), E_a es la energía de activación del flujo viscoso (J/mol K) y T es la temperatura (K). Los valores de E_a obtenidos a partir de la ecuación VI.2 para ambas muestras, a velocidades de corte de 10 y 50 1/s, se presentan en la Tabla VI.2.

Muestra	$\dot{\gamma}$ (1/s)	E_a (kcal/mol)	R²
C-Cu	10	39,94	0,97
	50	30,22	0,96
C-Ca	10	15,91	0,96
	50	14,10	0,96

Tabla VI.2. Energía de activación para las muestras C-Cu y C-Ca para dos valores de $\dot{\gamma}$.

Se observa que, para ambas ceras, la energía de activación es menor para la velocidad de deformación mayor, siendo para la C-Cu poco más del doble que para la C-Ca, lo que se correlaciona con los valores de la viscosidad plástica de la Tabla VI.1.

Para investigar las posibles características viscoelásticas de las ceras, se realizó un estudio dinámico oscilatorio efectuado en condiciones de esfuerzo controlado, a 75°C, temperatura incluida dentro del rango de temperaturas de los estudios viscosimétricos. Se midieron el módulo elástico o de almacenamiento (G') y el módulo viscoso o de pérdida (G'') al valor constante del esfuerzo de corte de 0,5 Pa y en el rango de frecuencia de 0 a 10 Hz, figuras VI.5 y VI.6; y a la frecuencia de 1,5 Hz en el rango de esfuerzo de corte de 1 a 15 Pa, figuras VI.7 y VI.8. Tanto el rango de frecuencias como el rango de esfuerzo de corte se fijaron teniendo en cuenta la respuesta del sistema.

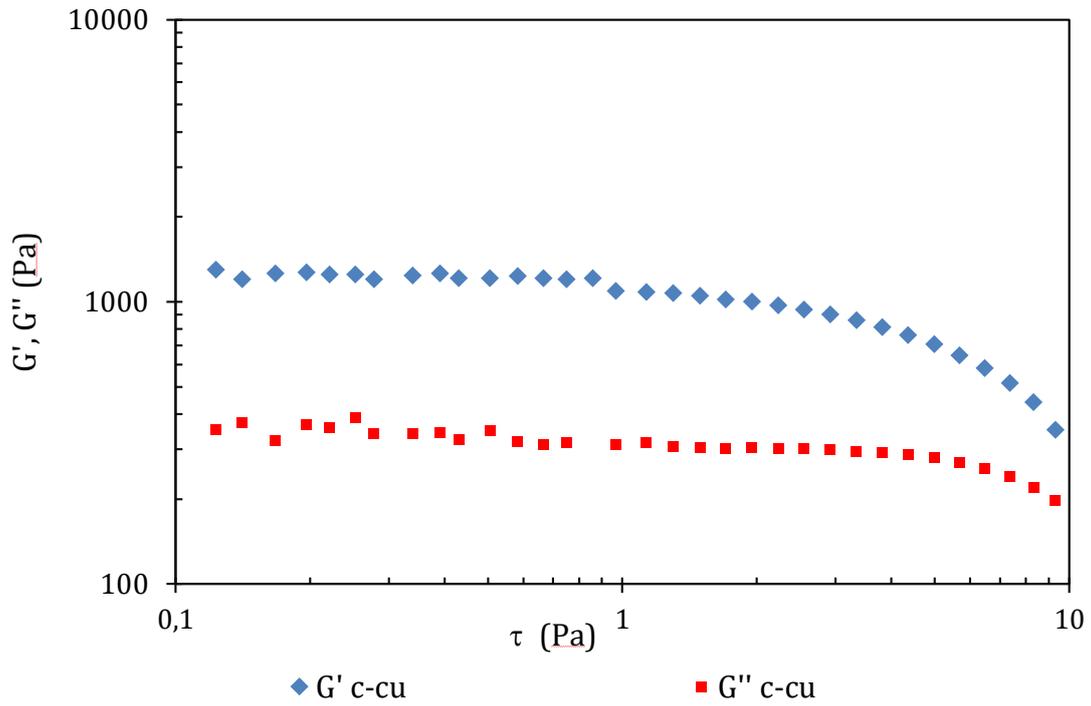


Gráfico VI.5. G' y G'' Vs esfuerzo (τ) para cera de cutícula a 75°C y $f=1,5$ Hz

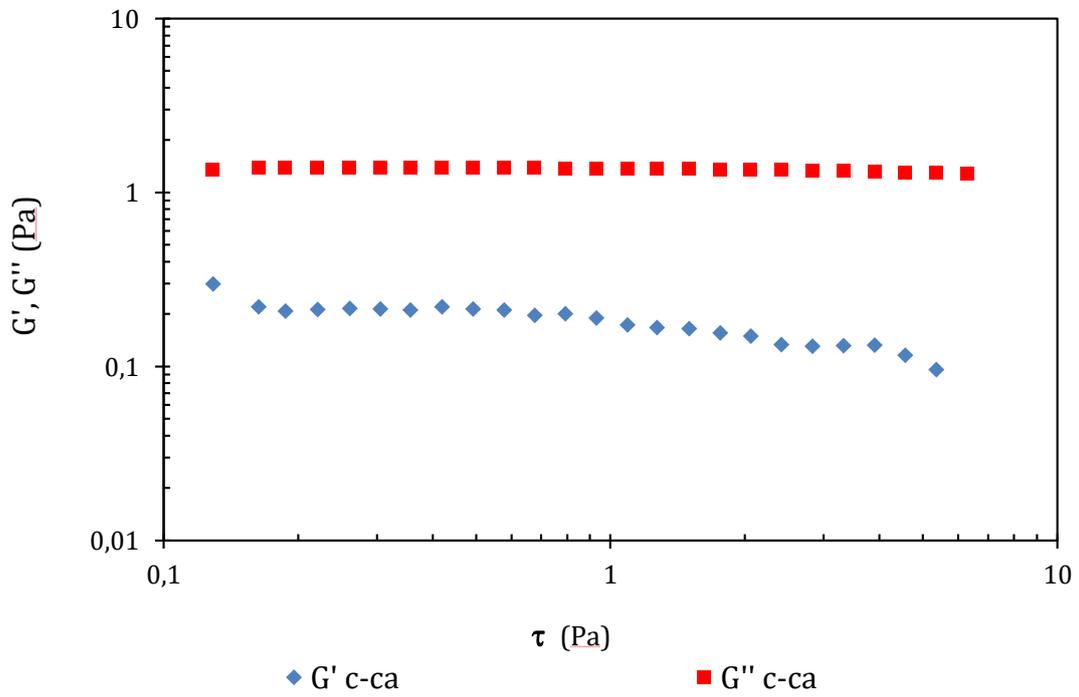


Gráfico VI.6. G' y G'' Vs esfuerzo (τ) para cera de cachaza a 75°C y $f=1,5$ Hz

Según puede observarse en la Figura VI.5, dentro del rango de frecuencias analizado las curvas corren casi paralelas, ubicándose la curva de G' por encima de la de G'' . Este tipo de situación es característica de un gel. La respuesta de la cera C-Cu es fundamentalmente elástica ($G' > G''$). Por el contrario, la cera de cachaza, Figura VI.6, muestra un comportamiento que se asemeja más al de una solución concentrada con $G'' > G'$, es decir, presenta un comportamiento más viscoso que elástico. Los valores de G' y G'' correspondientes a la C-Cu son entre dos y tres órdenes de magnitud mayores a los de C-Ca. En ambos casos, los sistemas no permitieron determinar el punto de cruce de las curvas de G' y G'' ($G' = G''$) o bien éste se encontraba a una frecuencia mayor fuera del rango considerado.

El comportamiento de los módulos viscoso y elástico en función del esfuerzo de corte, en el rango de 0 a 15 Pa, a 75 °C y a una frecuencia de oscilación $f = 1,5$ Hz, para cada una de las ceras, están representados, respectivamente, en los gráficos VI.7 y VI.8. Este tipo de gráfico da información sobre la región viscoelástica lineal, donde las funciones del material G' y G'' son independientes del esfuerzo o de la deformación, de allí la importancia de poder determinarla.

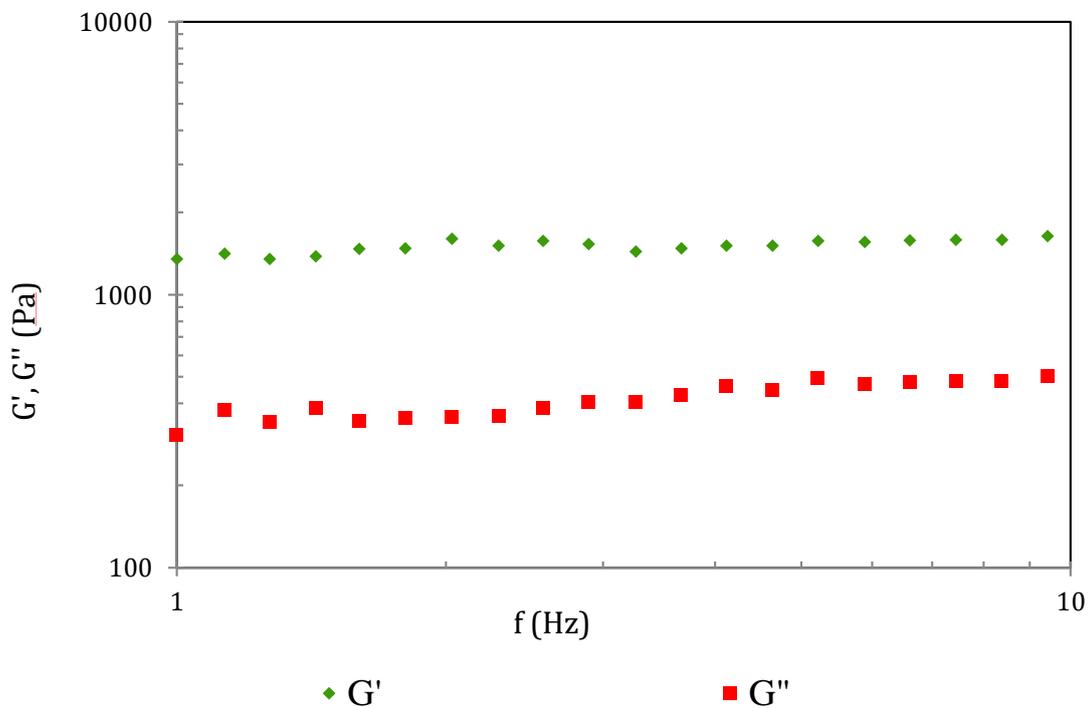


Gráfico VI.7. G' y G'' Vs frecuencia (f) para cera de cutícula a 75°C y $t=0,5$ Pa

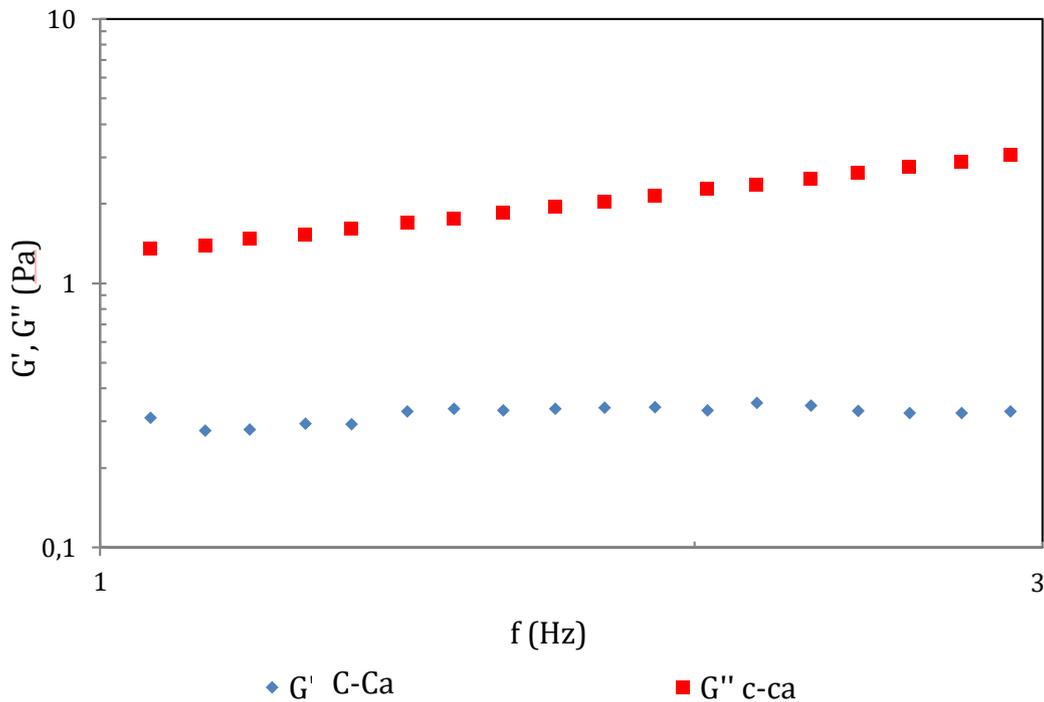


Gráfico VI 8. G' y G'' Vs frecuencia (f) para cera de cachaza a 75°C y t=0,5 Pa

El módulo elástico de la C-Cu se mantiene casi constante con el aumento de τ (con un valor promedio de $1,2 \cdot 10^3$ Pa) hasta el valor aproximado de $\tau = 1$ Pa, que marca el límite de la zona viscoelástica lineal. A partir de allí la curva comienza a decrecer con el aumento de τ lo cual indicaría que la muestra es deformada hasta el punto que los enlaces internos temporarios de moléculas o agregados se destruyen y la mayor parte de la energía introducida se pierde irreversiblemente como calor. Para esta misma muestra, el módulo viscoso es prácticamente constante con el aumento de τ (con un valor promedio de 1,3 Pa) hasta aproximadamente $\tau = 4$ Pa.

Para el caso de la cera C-Ca, la situación es similar, con el módulo elástico casi constante a un valor promedio de 0,2 Pa, hasta el valor $\tau = 1$ Pa que marca el límite de la zona viscoelástica lineal para esta cera. A diferencia de la C-Cu, el módulo viscoso de la C-Ca se mantiene aproximadamente constante e igual a 1,3 Pa en todo el rango medido de τ .

CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES

El objetivo principal de esta tesis fue la caracterización dieléctrica y reológica de ceras de caña de azúcar, con el fin de aportar información al conocimiento en un área de vacancia, y pensando en posibles aplicaciones. Luego del desarrollo de las investigaciones, se logró cumplir con este objetivo.

Los estudios dieléctricos de estos materiales comenzaron con un análisis en soluciones de las ceras en diferentes solventes, debido a la enorme dificultad para extraerlas a escala no industrial y por su bajo rendimiento de extracción a escala laboratorio.

A partir del análisis en tolueno se pudo detectar que se requería de un solvente distinto para obtener resultados más significativos, ya que las diferencias detectadas entre los parámetros obtenidos para el solvente puro, y las determinadas en las soluciones con cera estaban dentro del error de medición.

De los estudios realizados en etanol se puede concluir que la concentración de cera presente en el mismo influye en sus parámetros dieléctricos.

Si bien no existe una interacción química entre las ceras y el etanol, extraer una caracterización dieléctrica de las ceras en sí mismas a partir de los estudios en solución no resulta posible, aunque si se puede detectar claramente su influencia en las características del solvente (tablas V.1, V.2 y V.3): los tiempos de relajación tanto en alta como en baja frecuencia disminuyen levemente con la concentración; la permitividad estática (ϵ_s) aumenta notablemente con la concentración en baja frecuencia (5kHz a 1MHz), mientras que en alta frecuencia (1MHz a 1 GHz) disminuye levemente así como el valor de ϵ_∞ .

Con respecto a los parámetros α y β de las ecuaciones de Havriliak-Negami que se usaron para ajustar las curvas, sería necesario realizar más estudios para establecer una correlación concluyente.

En cuanto al estudio de las ceras sólidas, se pudo observar que permitividad tiene una variación pequeña en el rango de frecuencia observado, y los valores obtenidos son coherentes comparados con los de ceras de abejas (Juárez, 2013) y de otras ceras de origen vegetal.

Se encontró que el método de espectroscopía dieléctrica permite detectar diferencias teniendo en cuenta su origen, siendo la permitividad estática de la cera de cutícula un 15% mayor que la de cera de cachaza.

Resultaría interesante realizar estudios de las ceras puras en rangos de frecuencias mayores, y distintas variables para poder analizar la aplicabilidad de los modelos, y sus resultados. Por ejemplo en el caso de la cera de cachaza, los parámetros α y β iguales a 1, implicarían un comportamiento que responde al modelo de Debye. En cambio para la cera de cutícula, estos parámetros son distintos.

También se realizó una caracterización reológica de los dos tipos de cera de caña de azúcar. El estudio del comportamiento de τ y η en función de $\dot{\gamma}$ permitió caracterizar a las ceras como fluidos tipo plástico Bingham.

τ_0 y η_p disminuyen con la temperatura y ambos valores son mayores para la cera C-Cu que para la cera C-Ca.

Los resultados obtenidos en los estudios oscilatorios indican que estas ceras se comportan como fluidos viscoelásticos similares al comportamiento de un gel en el caso de la cera C-Cu y a una solución concentrada para la cera C-Ca. El rango de viscoelasticidad lineal que para ambos casos analizados se extiende hasta el valor $\tau=1$ Pa en las muestras analizadas.

Difusión de resultados

- ***Beca de Investigación de Estudiante***, otorgada por la Secretaría de Ciencia y Técnica del Consejo de Investigaciones de la UNT (CIUNT), con el proyecto “Caracterización dieléctrica y reológica de derivados de la caña de azúcar”, res. N° 1594/005. Directora: Dra. Magdalena Mechetti. En el marco del proyecto “Alimentos y fluidos Industriales. Caracterización dieléctrica, fisicoquímica y/o Electrorreológica”
- “*Caracterización Dieléctrica de Cera de Caña de Azúcar*”, Resumen: **Actas XIV Jornadas de Jóvenes Investigadores AUGM - Campinas - Brasil - Septiembre 2006**, Pág. 437.
- “*Caracterización y estudio de ceras de caña de azúcar por espectroscopía dieléctrica*”, Resumen: **Actas 92º Reunión Nacional de Física, Salta - Septiembre de 2007**, Pág. 351.*“*Estudio de propiedades dieléctricas de suspensiones de cera de caña de azúcar en etanol en el rango de 1kHz a 1 GHz*” Trabajo completo: **Investigaciones en Facultades de Ingeniería del NOA. Edit. Científica Universitaria de la UNCa** (ISBN N° 978-987-1341-39-9), Tomo II, Pág. 77-81, 2008. **IV Jornadas de Ciencia y Tecnología de Facultades de Ingeniería de NOA. Universidad Nacional de Santiago del Estero. 4 y 5 de diciembre de 2008.**
- “*Caracterización reológica de ceras derivadas de la caña de azúcar*” Trabajo completo. **Revista de Ciencias Exactas e Ingeniería (CET) Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología -UNT.** ((ISSN N°: 1668-9178)
- “*Estudio de propiedades dieléctricas de suspensiones de cera de caña de azúcar en etanol en el rango de 5 kHz a 1 GHz*”, Resumen: **Actas 94º Reunión Nacional de Física, Rosario - Septiembre de 2009**, Pág. 84.
- “*Estudio reológico de ceras derivadas de la caña de azúcar*” Resumen: **Actas 97º Reunión Nacional de Física, Villa Carlos Paz - Septiembre de 2012**, Pág. 64.

BIBLIOGRAFÍA

1. ASSIS E. M. DE , SERRA G. E. , ASQUIERI E. R. "Aprovechamiento del subproducto de la caña de azúcar (cachaza) y la recuperación de ceras y sacarosa", *Revista de tecnología e higiene de los alimentos*, ISSN 0300-5755, N° 341, (2003), págs. 103-110.
2. BARNES, H.A.; HUTTON, J.F.; WALTERS, K. "An Introduction to Rheology". Elsevier, Ámsterdam, 3ª Edición (1993).
3. BRUNETON, J. "Farmacognosia", 2ª Edición (2001) pág. 167-8
4. CARBAJAL D., MOLINA V., VALDÉS S., ARRUZABALA M.L., MAS M., MAGRANER J., "Anti-inflammatory activity of D-002: an active product isolated from bees wax, *Prostagl Leukot Ess Fatty Acids*" (1998); 59(4):235-8.
5. CASTRO, I., "Caracterización química de la cera de caña". Informe técnico parcial. ICIDCA, (1995).
6. COELHO, R.: "Physics of Dielectrics for the Engineer", Elsevier Scientific Publishing Company – (1979).
7. CONLEY, R. T. "Espectroscopía Infrarroja". Alambra (1986).
8. DÍAZ CHAVIANO, L.; GUERRERO FERNANDEZ, L. y VILLANUEVA RAMOS, G." *Influencia de la temperatura del heptano en la extracción de las fracciones de la cera cruda*". Centro Azúcar (2000). N°4, pág. 29-31.
9. FERREIRA, E.A., DEMUNER, A.J., SILVA, A.A., SANTOS, J.B., VENTRELLA, M.C., MARQUES, A.E. PROCÓPIO, S.O. *Composição química da cera epicuticular e caracterização da Superfície foliar em genótipos de cana-de-açúcar*. Planta daninha vol.23 no.4 Viçosa Oct./Dec. (2005)
10. FISCHER Y PRESTING "Memoria de la investigación de ceras y resinas y aceites técnicos", Editora Wilhelm Knapp, Halle, (1958), pág. 73
11. FONT QUER, P. "Diccionario de Botánica", Editorial LABOR S. A., 7º reimpression (1979) p. 209, 211.
12. GARCÍA, A.; GARCÍA, M. A.; RIBAS, M.; BROWN, A. "Recuperación de Cera de cutícula de caña de azúcar mediante separación mecánica y extracción con solventes". *Grasas y Aceites* Vol. 54. Fasc. 2 (2003). 169-174.

13. HAASE, W., WRÓBEL, S.; *Relaxation Phenomena: Liquid Crystals, Magnetic Systems, Polymers, High-Tc Superconductors, Metallic Glasses*. Springer Science & Business Media, (2013), Págs 166-168.
14. HAVRILIAK, S.; NEGAMI, S. "A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers". *Polymer* 8: 161–210. (1967).
15. HILL, N. E.; VAUGHAN, W. E.; PRICE, A. H. y DAVIES, M.: "Dielectric Properties and Molecular Behaviour", Van Nostrand Reinhold Company-(1969).
16. HORN D.H.S., MATRIC M., J "An investigation of sugar-cane cuticular wax". *Science of Food and Agriculture*, (1957). Vol. 8, págs. 571-577.
17. HP 16452A *Liquid Test Fixture, Operation and service Manual*
18. ICIDCA "La industria de los derivados de la caña de azúcar". Edit. Científico-Técnico La Habana Cuba, (1980).
19. JUAREZ, C. R., *Tesis Doctoral UNT*- (2013)
20. LAMBERTON, J. A. "The Long Chain Aldehydes of sugar cane wax". *Journal Science of Food and Agriculture*, (1965). Vol. 571, págs. 10-13.
21. LISHTVAN I, BELKEVICH P, DOLIDOVICH E, SHERENMENT L. *Propiedades medicinales de la turba*. *Internal Peat J*, 2165-78, (1987).
22. LIU, S.; TAN, M. Y.; ZHAO, S. P.; RONG, H. "Effects of policosanol on serum lipids and heme oxygenase-1 in patients with hyperlipidemia". *Zhonghua xin xue guan bing za zhi* 40 (10): 840–843. (2012).
23. MARIZ G. NETO, J.; LEAL FERREIRA, G. F.; RIBEIRO SANTOS Jr, J.; DA CUNHA, H.N.; DANTAS, I. F. y BIANCHI, R. F.; "Complex Conductance of Carnauba Wax/Polyaniline Composites" *Brazilian Journal of Physics*, vol 33 N° 2 june, 2003 Págs. 371-375
24. MARTÍNEZ R, CASTRO I, y OLIVEROS M. "Characterization of products from Sugar Cane Mud". *Revista de la Sociedad Química de México*, vol.46, (2002). Págs. 64-66.
25. McDONALD, J.R., *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc. (1987).
26. MONTANER Y SIMON. *Diccionario Enciclopédico Hispano-Americano*, Ed.. Barcelona (1898)
27. PERLMANS, M.M; MEUNIER, J-L., *Charge Decay of Carnauba Wax Electrets*, *Journal of Applied Physics* 36, 420 (1965) <https://doi.org/10.1063/1.1714005>

28. REITZ, J. R. y MILFORD, F. J.: *“Fundamentos de la teoría Electromagnética”*, Unión Tipográfica Editorial Hispano Americana- (1972)-.
29. REMEDIOS CASTAÑEDA, P. Y GARCELL PUYÁNS, L. *“Características reológicas de la Cera-Resina y cera Refinada de caña de Azúcar”* Tecnología Química Vol. XXI, No. 3, (2001).
30. RHEOTEC. *Introduction to rheology: Basics*
31. SCHRAMM, Gebhard, *“A practical Approach to Rheology and Rheometry”*, Editado por Haake, (1994).
32. SKELLAND, A. *“Non-Newtonian Flow and Heat Transfer”* Wiley & Sons, Inc. (1967)
33. STEFFE, J. *“Rheological methods in food process engineering”* 2ª Ed. Freeman Press 1996.
34. SIERRA PÉREZ, R. GONZÁLEZ CANAVACIOLO V. L. TEJEDA DÍAZ, Y. CAMPAÑÁ CASTELLANOS, H. MILIÁN HERNÁNDEZ, V. *“Determinación por Cromatografía Gaseosa de los Productos de Degradación Térmica de las Tabletas con 10 mg de Policosanol”* Acta Farm. Bonaerense 24 (1): 99-103 (2005)
35. SPENCER-MEADE *“Manual de Azúcar de Caña”* Barcelona; Montaner y Simón, (1967).
36. TILLÁN CAPÓ, J., RIBAS AVILA, M. del C., CASTRO MÉNDEZ, I., CARRILLO DOMÍNGUEZ, C., Rev. Cub. Plantas Medicinales Vol 7, 02, (2002).
37. TIRADO, M. ARROYO, F.J. DELGADO, A. V. y GROSSE, C. *Measurement of the low frequency dielectric properties of colloidal suspensions: comparison between different methods*, J. Colloid Interface Sci, 227, 141-146, (2000).
38. TREASE, C. E., EVANS, W. C.; *“Tratado de Farmacognosia”*, Editorial Interamericana, 12ª Edición (1988), Cáp. 24

Recursos web

39. SISTEMA ESTADÍSTICO PROVINCIAL. GOBIERNO DE TUCUMÁN. Mapa de Cultivos de Caña de Azúcar – Tucumán
<http://sep.tucuman.gob.ar/dataset/sdfsdf/resource/9ec13c95-ccc2-4ad9-bc87-b9f98d4d688c>

APENDICE 1

Tablas de valores de los gráficos del capítulo V y VI

$\log f$	$\Delta \log f$	ϵ'	$\Delta \epsilon'$	ϵ'	$\Delta \epsilon'$	ϵ'	$\Delta \epsilon'$	ϵ'	$\Delta \epsilon'$
		<i>tolueno</i>		<i>c-cut; tolueno 0,5%</i>		<i>c-cut; tolueno 1,0%</i>		<i>c-cut; tolueno 2,0%</i>	
2,60206	0,0025	2,52	0,05	2,66	0,05	2,62	0,05	2,53	0,05
2,69897	0,002	2,51	0,05	2,64	0,05	2,61	0,05	2,53	0,05
2,77815	0,00167	2,52	0,05	2,63	0,05	2,59	0,05	2,53	0,05
2,8451	0,00143	2,51	0,05	2,63	0,05	2,59	0,05	2,53	0,05
2,90309	0,00125	2,51	0,05	2,62	0,05	2,58	0,05	2,53	0,05
2,95569	0,00111	2,51	0,05	2,61	0,05	2,57	0,05	2,53	0,05
3	1E-3	2,51	0,05	2,60	0,05	2,57	0,05	2,53	0,05
3,17609	1E-3	2,51	0,05	2,59	0,05	2,56	0,05	2,53	0,05
3,30103	5E-4	2,51	0,05	2,58	0,05	2,55	0,05	2,53	0,05
3,47712	5E-4	2,51	0,05	2,57	0,05	2,55	0,05	2,53	0,05
3,69897	2E-4	2,51	0,05	2,55	0,05	2,54	0,05	2,53	0,05
3,93303	2E-4	2,51	0,05	2,53	0,05	2,53	0,05	2,53	0,05
4,1014	2E-4	2,51	0,05	2,53	0,05	2,53	0,05	2,53	0,05
4,28398	2E-4	2,51	0,05	2,53	0,05	2,53	0,05	2,53	0,05
4,39794	4E-5	2,51	0,05	2,53	0,05	2,53	0,05	2,53	0,05
4,47712	4E-5	2,51	0,05	2,53	0,05	2,53	0,05	2,53	0,05
4,65753	4E-5	2,51	0,05	2,52	0,05	2,53	0,05	2,53	0,05
4,77815	4E-5	2,51	0,05	2,52	0,05	2,53	0,05	2,53	0,05
4,85126	4E-5	2,51	0,05	2,52	0,05	2,53	0,05	2,53	0,05
4,92942	4E-5	2,51	0,05	2,52	0,05	2,53	0,05	2,53	0,05
5	1E-5	2,51	0,05	2,52	0,05	2,53	0,05	2,53	0,05
5,09691	8E-6	2,51	0,05	2,52	0,05	2,53	0,05	2,53	0,05
5,17609	8E-6	2,51	0,05	2,52	0,05	2,53	0,05	2,53	0,05
5,30103	5E-6	2,51	0,05	2,52	0,05	2,53	0,05	2,53	0,05
5,39794	4E-6	2,51	0,05	2,52	0,05	2,53	0,05	2,53	0,05
5,47712	4E-6	2,51	0,05	2,52	0,05	2,53	0,05	2,53	0,05
5,52244	3E-6	2,51	0,05	2,52	0,05	2,53	0,05	2,53	0,05
5,60206	2,5E-6	2,51	0,05	2,52	0,05	2,53	0,05	2,53	0,05
5,68124	2,5E-6	2,51	0,05	2,52	0,05	2,53	0,05	2,53	0,05
5,69897	2E-6	2,51	0,05	2,52	0,05	2,52	0,05	2,53	0,05
5,77815	2E-6	2,51	0,05	2,52	0,05	2,52	0,05	2,53	0,05
5,80618	2E-6	2,51	0,05	2,52	0,05	2,52	0,05	2,53	0,05
5,82347	2E-6	2,51	0,05	2,52	0,05	2,52	0,05	2,53	0,05
5,90309	1,25E-6	2,51	0,05	2,52	0,05	2,52	0,05	2,52	0,05
5,98227	1,25E-6	2,51	0,05	2,52	0,05	2,52	0,05	2,52	0,05
6	1,25E-6	2,51	0,05	2,52	0,05	2,52	0,05	2,52	0,05

Tabla A1.. Valores de ϵ' y ϵ'' con sus respectivos errores para las soluciones de C-Cu en tolueno

Caracterización Dieléctrica y Reológica de Ceras de Caña de Azúcar

Tesis de Lic. En Física

Analía M. Cabalín

Frecuencia (Hz)	log f	m_R	m_X	ε'	σ (S/m)	ε''
1000	3	70491802,5	6294084769	2,51928392	1,5689E-09	0,0282152
1500	3,17609126	22476618,5	4198183512	2,51825119	1,1246E-09	0,01348244
2000	3,30103	12309361,9	3149697252	2,51743771	1,0942E-09	0,00983842
3000	3,47712125	6932743,36	2099627387	2,51765348	1,3868E-09	0,00831302
5000	3,69897	2374881,23	1261807173	2,51362009	1,3153E-09	0,00473095
8571	3,9330315	1027037,73	735384723	2,51603818	1,6747E-09	0,0035139
19230	4,28397928	186217,979	326726595	2,51463408	1,5383E-09	0,00143859
45450	4,65753389	73497,9041	138780438	2,51421209	3,3652E-09	0,00133152
60000	4,77815125	58644,6204	105069539	2,51556742	4,6845E-09	0,00140407
100000	5	39414,8114	63038565,4	2,51569324	8,7465E-09	0,00157294
125000	5,09691001	28330,3214	50433255,7	2,51557354	9,8221E-09	0,0014131
150000	5,17609126	26316,4881	42036702,4	2,51503541	1,3133E-08	0,0015745
250000	5,39794001	21343,782	25225756,9	2,51466217	2,9578E-08	0,00212768
400000	5,60205999	4686,53936	15763810	2,51502874	1,6631E-08	0,00074771
480000	5,68124124	2722,9157	13134327	2,51544655	1,3919E-08	0,00052148
500000	5,69897	2619,37587	12608756,4	2,51548595	1,4529E-08	0,00052257
600000	5,77815125	2457,89474	10508849,6	2,51511429	1,9626E-08	0,00058826
800000	5,90308999	1020,21425	7879366,56	2,51583917	1,4491E-08	0,00032575
960000	5,98227123	109,874243	6569026,55	2,51473324	2,2453E-09	4,2062E-05
1000000	6	44,7135538	6307452,26	2,51426009	9,911E-10	1,7824E-05

Tabla A.2. Solución de cera de cutícula de caña de azúcar en tolueno al 0,5%

Frecuencia (Hz)	log f	m _R	m _X	ε'	σ (S/m)	ε''
1000	3	445097578	5976339078	2,6389227	1,0929E-08	0,19653806
1500	3,17609126	259546437	4000698649	2,63155863	1,424E-08	0,1707231
2000	3,30103	176749045	3034839311	2,6039215	1,6866E-08	0,15165239
3000	3,47712125	93408383,8	2046856078	2,57722365	1,962E-08	0,11761174
5000	3,69897	40177969,3	1244480671	2,54597173	2,2853E-08	0,08219651
8571	3,9330315	15161434,6	729018631	2,53691696	2,5146E-08	0,05276038
19230	4,28397928	4767070,33	325196553	2,53539506	3,22E-08	0,03716647
45450	4,65753389	705505,356	138248812	2,52381529	3,63E-08	0,01287942
60000	4,77815125	452920,354	104726502	2,52376087	3,96E-08	0,01091474
100000	5	192545,878	62854587,8	2,52303407	4,2978E-08	0,00772895
125000	5,09691001	132187,704	50295062,9	2,52246881	4,6081E-08	0,00662966
150000	5,17609126	100510,014	41914531,9	2,5223526	5,045E-08	0,00604854
250000	5,39794001	50631,3461	25158593,4	2,52136691	7,0539E-08	0,00507422
400000	5,60205999	17409,5948	15732743,4	2,51999217	6,2025E-08	0,00278858
480000	5,68124124	12137,8668	13100885	2,52186556	6,2363E-08	0,00233649
500000	5,69897	11522,9623	12576898	2,52185589	6,424E-08	0,00231053
600000	5,77815125	9309,9674	10487657,2	2,52019472	7,4641E-08	0,00223719
800000	5,90308999	5186,86539	7861061,95	2,52169628	7,4017E-08	0,00166386
960000	5,98227123	2829,11039	6555239,87	2,52002165	5,8058E-08	0,00108759
1000000	6	1845,83139	6291243,6	2,52073757	4,1125E-08	0,00073958

Tabla A.3. Solución de cera de cutícula de caña de azúcar en tolueno al 1,0%

Caracterización Dieléctrica y Reológica de Ceras de Caña de Azúcar

Tesis de Lic. En Física

Analía M. Cabalín

Frecuencia (Hz)	log f	m_R	m_X	ε'	σ (S/m)	ε''
1000	3	532274197	6123986959	2,5701673	1,2422E-08	0,22338939
1500	3,17609126	277319190	4102468561	2,56535612	1,4464E-08	0,17341327
2000	3,30103	166906754	3094923149	2,55460088	1,5321E-08	0,1377676
3000	3,47712125	101253284	2073823940	2,5429451	2,0712E-08	0,12415786
5000	3,69897	29863577,1	1248486260	2,53899583	1,6885E-08	0,06073234
8571	3,9330315	10979087,1	730367490	2,53275463	1,8146E-08	0,03807307
19230	4,28397928	2339077,78	325068654	2,53180631	1,9519E-08	0,01825395
45450	4,65753389	498984,63	138096414	2,5266333	2,3073E-08	0,0091295
60000	4,77815125	320002,329	104649511	2,52564123	2,5767E-08	0,00772303
100000	5	145787,517	62797112,2	2,52535338	3,2601E-08	0,00586277
125000	5,09691001	101000,14	50253842,6	2,52454509	3,5267E-08	0,00507383
150000	5,17609126	77563,2045	41874662,3	2,52476003	3,9007E-08	0,00467654
250000	5,39794001	42883,4653	25130228,2	2,52421572	5,988E-08	0,00430745
400000	5,60205999	14250,0699	15710852,4	2,52350446	5,091E-08	0,00228887
480000	5,68124124	10105,9618	13090684,7	2,52383126	5,2004E-08	0,00194839
500000	5,69897	9418,44434	12567769	2,52368843	5,2584E-08	0,00189128
600000	5,77815125	7793,99162	10473451,3	2,52361363	6,2657E-08	0,00187799
800000	5,90308999	4351,32743	7860223,57	2,52196558	6,2107E-08	0,00139613
960000	5,98227123	2291,89567	6548812,3	2,52249518	4,7126E-08	0,0008828
1000000	6	1850,11644	6287470,89	2,5222501	4,127E-08	0,00074218

Tabla A.4 Solución de cera de cutícula de caña de azúcar en tolueno al 2,0%

Frecuencia (Hz)	log f	m_R	m_X	ε'	σ (S/m)	ε''
5000	3,69897	1437000	31866	0,000613362	48,92092656	3,998544729
10000	4	1427200	50291	0,000617111	39,10622087	8,741581574
20000	4,30103	1416200	83250	0,000620532	32,79979225	7,447052792
30000	4,47712125	1406200	114040	0,000623007	30,28719035	6,448304728
40000	4,60205999	1396900	143940	0,000624647	28,93797421	5,573606703
50000	4,69897	1387400	173320	0,000625835	28,11992606	4,886209509
60000	4,77815125	1377400	202250	0,000626705	27,58145956	4,332406014
100000	5	1329500	312520	0,000628551	26,57097564	2,931582966
200000	5,30103	1156600	530590	0,000629878	25,98241517	1,585073204
250000	5,39794001	1055000	602950	0,000630063	25,90301605	1,281400411
300000	5,47712125	952950	652250	0,000630158	25,85530904	1,073531422
333333	5,52287831	887160	674030	0,000630214	25,83236009	0,969162565
400000	5,60205999	764730	696520	0,000630276	25,80913472	0,810430366
500000	5,69897	609730	693780	0,000630266	25,79379892	0,647985684
600000	5,77815125	488750	666820	0,000630549	25,78498213	0,548477943
666667	5,82390896	424110	642860	0,000630535	25,78194465	0,493257844
800000	5,90308999	324800	590510	0,000630607	25,77253189	0,412650924
960000	5,98227123	242870	529700	0,000630716	25,76892194	0,345930856
1000000	6	226970	515550	0,000630776	25,76647807	0,333173465

Tabla A.5 Solución de cera de cachaza de caña de azúcar en etanol al 1%(baja frecuencia)

Caracterización Dieléctrica y Reológica de Ceras de Caña de Azúcar

Tesis de Lic. En Física

Analía M. Cabalín

Frecuencia (hz)	log f	ϵ'	ϵ''
10000000	7	25,01	1,09
15000000	7,176091259	24,99	0,95
25000000	7,397940009	24,93	1,22
50000000	7,698970004	24,84	1,6
75000000	7,875061263	24,72	2,02
100000000	8	24,57	2,44
125000000	8,096910013	24,39	2,85
150000000	8,176091259	24,17	3,25
175000000	8,243038049	23,93	3,65
200000000	8,301029996	23,39	4,36
250000000	8,397940009	22,78	4,99
300000000	8,477121255	22,11	5,52
350000000	8,544068044	21,39	5,96
400000000	8,602059991	20,67	6,31
450000000	8,653212514	19,93	6,58
500000000	8,698970004	18,49	6,89
600000000	8,77815125	17,12	6,96
700000000	8,84509804	15,85	6,87
800000000	7	25,01	1,09

Tabla A.6 Solución de cera de cachaza de caña de azúcar en etanol al 1%(alta frecuencia)

Frecuencia (Hz)	log f	m _R	m _X	ε'	σ (S/m)	ε''
10000	4	1212400	63065	67,8558382	0,00072538	18,6728372
20000	4,301029996	1186100	88147	49,4091186	0,00073939	21,9311407
50000	4,698970004	1146000	142600	33,9134192	0,00075776	15,3781962
69980	4,844973938	1128900	174680	30,3351931	0,00076288	12,3041049
250000	5,397940009	931770	439680	26,2745458	0,00077405	4,24785969
333333	5,522878311	820170	510140	26,0153737	0,00077526	3,25091699
500000	5,698970004	612260	565800	25,8212546	0,00077686	2,22495329
666667	5,823908958	452720	555140	25,7350731	0,00077801	1,69967875
960000	5,982271233	276660	486320	25,6628141	0,00077933	1,20512821

Tabla A.7 Solución de cera de cachaza de caña de azúcar en etanol al 2%(baja frecuencia)

Caracterización Dieléctrica y Reológica de Ceras de Caña de Azúcar

Tesis de Lic. En Física

Analía M. Cabalín

Frecuencia (Hz)	log f	ϵ'	ϵ''
7500000	6,87506126	24,82	0,25
10000000	7	24,8	0,38
15000000	7,17609126	24,8	0,49
25000000	7,39794001	24,8	0,71
50000000	7,69897	24,78	1,23
75000000	7,87506126	24,7	1,58
100000000	8	24,61	1,97
125000000	8,09691001	24,49	2,37
150000000	8,17609126	24,35	2,77
175000000	8,24303805	24,19	3,16
200000000	8,30103	24	3,56
250000000	8,39794001	23,57	4,28
300000000	8,47712125	23,07	4,95
350000000	8,54406804	22,52	5,54
400000000	8,60205999	21,93	6,07
450000000	8,65321251	21,31	6,51
500000000	8,69897	20,67	6,89
600000000	8,77815125	19,41	7,43
700000000	8,84509804	18,17	7,74
800000000	8,90308999	17,02	7,85

Tabla A.8 Solución de cera de cachaza de caña de azúcar en etanol al 2%(alta frecuencia)

Frecuencia (Hz)	log f	m_R	m_X	ε'	σ (S/m)	ε''
5000	4	1099300	46016	120,561952	0,00080077	16,9938865
20000	4,301029996	1048300	89016	63,769181	0,00083518	35,1867464
40000	4,698970004	1012500	117580	44,8672967	0,00085936	28,4627888
69998	4,844973938	982290	151100	34,6582814	0,00087698	20,7927504
250000	5,397940009	838320	341260	26,4240287	0,00090237	7,64831595
333333	5,522878311	760820	403090	25,8688498	0,00090502	5,87902382
500000	5,698970004	604590	471300	25,4372893	0,00090725	3,99956933
666667	5,823908958	470520	485100	25,2664916	0,0009085	3,03330475
960000	5,982271233	305210	450200	25,1392052	0,00090979	2,13059293

Tabla A.7 Solución de cera de cachaza de caña de azúcar en etanol al 3%(baja frecuencia)

Caracterización Dieléctrica y Reológica de Ceras de Caña de Azúcar

Tesis de Lic. En Física

Analía M. Cabalín

Frecuencia (Hz)	log f	ϵ'	ϵ''
7500000	6,87506126	24,58	0,21
10000000	7	24,55	0,33
15000000	7,17609126	24,54	0,68
25000000	7,39794001	24,54	1,03
50000000	7,69897	24,49	1,33
75000000	7,87506126	24,43	1,63
100000000	8	24,34	1,99
125000000	8,09691001	24,23	2,36
150000000	8,17609126	24,1	2,74
175000000	8,24303805	23,94	3,12
200000000	8,30103	23,75	3,48
250000000	8,39794001	23,33	4,17
300000000	8,47712125	22,84	4,8
350000000	8,54406804	22,29	5,36
400000000	8,60205999	21,71	5,85
450000000	8,65321251	21,09	6,27
500000000	8,69897	20,46	6,63
600000000	8,77815125	19,2	7,14
700000000	8,84509804	17,98	7,44
800000000	8,90308999	16,81	7,57

Tabla A.8 Solución de cera de cachaza de caña de azúcar en etanol al 3%(alta frecuencia)

Frecuencia (Hz)	log f	ϵ'	σ (S/m)	ϵ''
20000	4	31,24226677	0,000832471	4,443864611
30000	4,301029996	27,75121165	0,000833545	3,187574322
40000	4,477121255	26,86210155	0,000834219	2,529207197
50000	4,602059991	26,47899868	0,000834744	2,132804194
60000	4,698970004	26,26737539	0,000835178	1,862199494
100000	4,77815125	26,13721141	0,000835581	1,6727439
200000	5	25,89361287	0,000836733	1,210759085
250000	5,301029996	25,71579914	0,00083793	0,713087441
250000	5,397940009	25,68376295	0,000838545	0,61465285
300000	5,397940009	25,68584884	0,000838759	0,630084486
333333	5,477121255	25,66034808	0,000839316	0,558428203
400000	5,522878311	25,64758573	0,000839779	0,52756611
500000	5,602059991	25,63125702	0,000840425	0,468675288
600000	5,698970004	25,6130535	0,000841149	0,401000868
666667	5,77815125	25,59567656	0,000842023	0,360373597
800000	5,823908958	25,59014704	0,000842523	0,337810668
960000	5,903089987	25,57487998	0,000843423	0,301737161
1000000	5,982271233	25,56464221	0,000844388	0,269524773

Tabla A.9 Solución de cera de cutícula de caña de azúcar en etanol al 2%(baja frecuencia)

Caracterización Dieléctrica y Reológica de Ceras de Caña de Azúcar

Tesis de Lic. En Física

Analía M. Cabalín

Frecuencia (Hz)	log f	ϵ'	ϵ''
2000000	6,301029996	24,97	0,3
5000000	6,698970004	24,94	0,75
7500000	6,875061263	24,78	1,02
10000000	7	24,91	1,03
15000000	7,176091259	24,94	1,04
25000000	7,397940009	24,93	1,05
50000000	7,698970004	24,89	1,21
75000000	7,875061263	24,83	1,51
100000000	8	24,74	1,92
125000000	8,096910013	24,63	2,32
150000000	8,176091259	24,5	2,71
175000000	8,243038049	24,35	3,09
200000000	8,301029996	24,17	3,48
250000000	8,397940009	23,77	4,21
300000000	8,477121255	23,29	4,87
350000000	8,544068044	22,76	5,47
400000000	8,602059991	22,19	6
450000000	8,653212514	21,59	6,46
500000000	8,698970004	20,98	6,85
600000000	8,77815125	19,74	7,4
700000000	8,84509804	18,52	7,73
800000000	8,903089987	17,38	7,86
900000000	8,954242509	16,29	7,84

Tabla A.10 Solución de cera de cutícula de caña de azúcar en etanol al 2%(alta frecuencia)

Frecuencia (Hz)	log f	ϵ'	ϵ''
5000	3,698970004	3,184	0,111
7500	3,875061263	3,18	0,12
10000	4	3,18	0,13
20000	4,301029996	3,16	0,15
30000	4,477121255	3,14	0,17
40000	4,602059991	3,13	0,18
50000	4,698970004	3,11	0,2
60000	4,77815125	3,11	0,21
70000	4,84509804	3,12	0,21
75000	4,875061263	3,11	0,22
100000	5	3,09	0,23
200000	5,301029996	3,07	0,24
500000	5,698970004	3,05	0,25
666000	5,823474229	3,01	0,28
960000	5,982271233	2,92	0,3
1000000	6	2,87	0,31

Tabla A.11 Cera de cachaza sólida.

Caracterización Dieléctrica y Reológica de Ceras de Caña de Azúcar

Tesis de Lic. En Física

Analía M. Cabalín

Frecuencia (Hz)	log f	ϵ'	ϵ''
5000	3,698970004	3,296801794	0,10150906
7500	3,875061263	3,282830676	0,10556031
10000	4	3,247341647	0,10631547
25000	4,397940009	3,191122823	0,1121941
50000	4,698970004	3,146940654	0,11752757
75000	4,875061263	3,120025354	0,12064364
100000	5	3,099868732	0,12364379
200000	5,301029996	3,048498005	0,12762502
300000	5,477121255	3,019910948	0,13175181
500000	5,698970004	2,979048412	0,12967187
600000	5,77815125	2,967728224	0,13347229
800000	5,903089987	2,941481627	0,13215474
960000	5,982271233	2,927558274	0,13243244
1000000	6	2,924405816	0,13224352

Tabla A.12 Cera de cutícula sólida.

Time [s]	Temperature [°C]	Shear Rate [1/s]	Shear Stress [Pa]	Viscosity [Pa·s]	Speed [1/min]	Normal Force [N]	Torque [μNm]
5	70	0,1	0,0924	0,925	0,0382	-0,00455	0,283
10	70	0,119	0,111	0,934	0,0456	-0,00441	0,341
15	70	0,142	0,13	0,912	0,0545	-0,00439	0,397
20	70	0,17	0,15	0,884	0,065	-0,00426	0,46
25	70	0,203	0,168	0,827	0,0777	-0,00418	0,513
30	70	0,242	0,194	0,8	0,0927	-0,00442	0,593
35	70	0,289	0,22	0,761	0,111	-0,00409	0,673
40	70	0,345	0,258	0,747	0,132	-0,00383	0,789
45	70	0,412	0,298	0,722	0,158	-0,00385	0,91
50	70	0,492	0,345	0,7	0,188	-0,00297	1,05
55	70	0,588	0,395	0,671	0,225	-0,00313	1,21
60	70	0,702	0,449	0,64	0,268	-0,00247	1,37
65	70	0,838	0,514	0,613	0,32	-0,00144	1,57
70	70	1	0,595	0,596	0,382	-0,000574	1,82
75	70	1,19	0,675	0,565	0,457	-0,000657	2,06
80	70	1,43	0,771	0,541	0,545	-0,00115	2,36
85	70	1,7	0,883	0,519	0,651	-0,00167	2,7
90	70	2,03	0,993	0,489	0,777	-0,00289	3,04
95	70	2,42	1,12	0,461	0,927	-0,00405	3,42
100	70	2,89	1,26	0,437	1,11	-0,00483	3,87
105	70	3,46	1,44	0,416	1,32	-0,00297	4,4
110	70	4,12	1,65	0,399	1,58	-0,00253	5,03
115	70	4,92	1,88	0,383	1,88	-0,00522	5,76
120	70	5,88	2,16	0,368	2,25	-0,00638	6,61
125	70	7,02	2,46	0,351	2,68	-0,00619	7,52
130	70	8,38	2,77	0,331	3,2	-0,00714	8,48
135	70	10	3,16	0,316	3,82	-0,00628	9,67
140	70	11,9	3,65	0,305	4,57	-0,007	11,1
145	70	14,3	4,12	0,289	5,45	-0,00684	12,6
150	70	17	4,74	0,278	6,51	-0,00844	14,5
155	70	20,3	5,43	0,268	7,77	-0,00828	16,6
160	70	24,2	6,25	0,258	9,27	-0,0097	19,1
165	70	28,9	7,2	0,249	11,1	-0,0101	22
170	70	34,6	8,35	0,242	13,2	-0,0105	25,5
175	70	41,2	9,67	0,235	15,8	-0,0106	29,6
180	70	49,2	11,2	0,227	18,8	-0,011	34,1
185	70	58,8	12,9	0,22	22,5	-0,0111	39,6
190	70	70,2	15	0,214	26,8	-0,0113	45,9
195	70	83,8	17,4	0,208	32	-0,0119	53,3
200	70	100	20,3	0,203	38,2	-0,0122	62

Tabla A.13. mediciones de viscosidad para C-Ca a 70°C

Caracterización Dieléctrica y Reológica de Ceras de Caña de Azúcar

Tesis de Lic. En Física

Analía M. Cabalín

Time [s]	Temperature [°C]	Shear Rate [1/s]	Shear Stress [Pa]	Viscosity [Pa·s]	Speed [1/min]	Normal Force [N]	Torque [μNm]
5	80	0,1	0,0105	0,105	0,0382	-0,00348	0,0322
10	80	0,119	0,0168	0,141	0,0456	-0,00363	0,0513
15	80	0,142	0,0199	0,139	0,0545	-0,00412	0,0607
20	80	0,17	0,0235	0,138	0,0651	-0,00432	0,0718
25	80	0,203	0,0251	0,124	0,0777	-0,00437	0,0769
30	80	0,242	0,0331	0,136	0,0927	-0,0045	0,101
35	80	0,289	0,0338	0,117	0,111	-0,00481	0,103
40	80	0,346	0,0355	0,103	0,132	-0,00532	0,108
45	80	0,413	0,0367	0,089	0,158	-0,00511	0,112
50	80	0,492	0,0452	0,0918	0,188	-0,00545	0,138
55	80	0,588	0,0599	0,102	0,225	-0,00534	0,183
60	80	0,702	0,0717	0,102	0,268	-0,00583	0,219
65	80	0,838	0,0883	0,105	0,32	-0,00562	0,27
70	80	1	0,105	0,105	0,382	-0,00563	0,32
75	80	1,19	0,127	0,106	0,457	-0,00516	0,388
80	80	1,43	0,143	0,1	0,545	-0,00383	0,437
85	80	1,7	0,17	0,1	0,651	-0,00105	0,52
90	80	2,03	0,214	0,106	0,777	0,00158	0,655
95	80	2,42	0,241	0,0992	0,927	0,00209	0,735
100	80	2,89	0,296	0,102	1,11	-0,0014	0,904
105	80	3,46	0,351	0,102	1,32	-0,0036	1,07
110	80	4,12	0,42	0,102	1,58	-0,00363	1,28
115	80	4,92	0,505	0,103	1,88	-0,000584	1,55
120	80	5,88	0,601	0,102	2,25	-0,003	1,84
125	80	7,02	0,705	0,1	2,68	0,000177	2,15
130	80	8,38	0,845	0,101	3,2	-0,00132	2,58
135	80	10	1	0,1	3,82	-0,00046	3,07
140	80	11,9	1,19	0,0994	4,57	-0,00175	3,63
145	80	14,3	1,42	0,0994	5,45	-0,00189	4,33
150	80	17	1,68	0,0988	6,51	-0,00149	5,14
155	80	20,3	2	0,0986	7,77	-0,000612	6,12
160	80	24,2	2,38	0,0983	9,27	0,000207	7,28
165	80	28,9	2,82	0,0973	11,1	0,000426	8,61
170	80	34,6	3,35	0,097	13,2	0,000432	10,2
175	80	41,2	3,99	0,0967	15,8	-0,000157	12,2
180	80	49,2	4,72	0,0959	18,8	0,000539	14,4
185	80	58,8	5,61	0,0954	22,5	0,000146	17,1
190	80	70,2	6,68	0,0952	26,8	0,000337	20,4
195	80	83,8	7,89	0,0941	32	0,000856	24,1
200	80	100	9,37	0,0937	38,2	0,000881	28,6

Tabla A.14. mediciones de viscosidad para C-Ca a 80°C

Time [s]	Temperature [°C]	Shear Rate [1/s]	Shear Stress [Pa]	Viscosity [Pa·s]	Speed [1/min]	Normal Force [N]	Torque [μNm]
5	85	0,1	0,00911	0,0911	0,0382	0,000234	0,0279
10	85	0,119	0,0104	0,0868	0,0456	0,000494	0,0317
15	85	0,142	0,0124	0,0873	0,0545	0,000919	0,038
20	85	0,17	0,0132	0,0776	0,0651	0,00113	0,0403
25	85	0,203	0,0166	0,0819	0,0777	0,00106	0,0508
30	85	0,242	0,0187	0,0772	0,0927	0,00124	0,0572
35	85	0,289	0,0244	0,0841	0,111	0,0012	0,0744
40	85	0,346	0,0249	0,072	0,132	0,00145	0,076
45	85	0,412	0,0344	0,0834	0,158	0,00218	0,105
50	85	0,492	0,0411	0,0834	0,188	0,00237	0,125
55	85	0,588	0,0512	0,0871	0,225	0,00284	0,157
60	85	0,702	0,0602	0,0857	0,268	0,00359	0,184
65	85	0,838	0,0741	0,0885	0,32	0,00537	0,227
70	85	1	0,0917	0,0917	0,382	0,00663	0,28
75	85	1,19	0,103	0,0866	0,457	0,00787	0,316
80	85	1,43	0,125	0,0878	0,545	0,00793	0,382
85	85	1,7	0,15	0,0882	0,651	0,00758	0,459
90	85	2,03	0,178	0,0877	0,777	0,00605	0,544
95	85	2,42	0,212	0,0874	0,927	0,00389	0,648
100	85	2,89	0,251	0,0867	1,11	0,00457	0,767
105	85	3,46	0,289	0,0836	1,32	0,00919	0,883
110	85	4,12	0,352	0,0854	1,58	0,0115	1,08
115	85	4,92	0,428	0,0869	1,88	0,00502	1,31
120	85	5,88	0,513	0,0873	2,25	0,00429	1,57
125	85	7,02	0,603	0,086	2,68	0,00786	1,84
130	85	8,38	0,702	0,0838	3,2	0,00629	2,15
135	85	10	0,843	0,0843	3,82	0,00736	2,58
140	85	11,9	1,02	0,0855	4,57	0,00841	3,12
145	85	14,3	1,18	0,0829	5,45	0,0104	3,61
150	85	17	1,43	0,084	6,51	0,00724	4,37
155	85	20,3	1,69	0,083	7,77	0,00914	5,15
160	85	24,2	1,99	0,082	9,27	0,00747	6,08
165	85	28,9	2,36	0,0815	11,1	0,00638	7,21
170	85	34,6	2,81	0,0813	13,2	0,00722	8,59
175	85	41,2	3,35	0,0811	15,8	0,00619	10,2
180	85	49,2	3,99	0,081	18,8	0,0047	12,2
185	85	58,8	4,73	0,0805	22,5	0,00576	14,5
190	85	70,2	5,61	0,08	26,8	0,0061	17,2
195	85	83,8	6,66	0,0795	32	0,00533	20,4
200	85	100	7,91	0,0791	38,2	0,00497	24,2

Tabla A.15. mediciones de viscosidad para C-Ca a 85°C

Caracterización Dieléctrica y Reológica de Ceras de Caña de Azúcar

Tesis de Lic. En Física

Analía M. Cabalín

Time	Temperature	Shear Rate	Shear Stress	Viscosity	Speed	Normal Force	Torque
[s]	[°C]	[1/s]	[Pa]	[Pa·s]	[1/min]	[N]	[μNm]
5	90	0,0999	0,00942	0,0943	0,0382	0,00152	0,0288
10	90	0,119	0,00899	0,0753	0,0456	0,00175	0,0275
15	90	0,142	0,00928	0,0652	0,0545	0,00216	0,0284
20	90	0,17	0,00894	0,0525	0,0651	0,00265	0,0273
25	90	0,203	0,0118	0,0583	0,0777	0,00324	0,0362
30	90	0,242	0,0169	0,0696	0,0927	0,00356	0,0516
35	90	0,289	0,018	0,0623	0,111	0,00443	0,0551
40	90	0,346	0,0206	0,0596	0,132	0,00469	0,063
45	90	0,412	0,0248	0,0602	0,158	0,00456	0,076
50	90	0,492	0,0245	0,0498	0,188	0,00492	0,0749
55	90	0,588	0,0371	0,0631	0,225	0,00536	0,113
60	90	0,702	0,0478	0,0681	0,268	0,00515	0,146
65	90	0,838	0,0629	0,0751	0,32	0,00421	0,192
70	90	1	0,0755	0,0755	0,382	0,00352	0,231
75	90	1,19	0,0851	0,0713	0,457	0,00163	0,26
80	90	1,43	0,106	0,0743	0,545	-0,000258	0,324
85	90	1,7	0,126	0,0741	0,651	-0,00137	0,386
90	90	2,03	0,157	0,0774	0,777	-0,000852	0,481
95	90	2,42	0,18	0,0743	0,927	0,00132	0,551
100	90	2,89	0,218	0,0752	1,11	0,00435	0,665
105	90	3,46	0,258	0,0748	1,32	0,00393	0,79
110	90	4,12	0,298	0,0723	1,58	0,00127	0,912
115	90	4,92	0,344	0,0699	1,88	0,00322	1,05
120	90	5,88	0,426	0,0725	2,25	0,00694	1,3
125	90	7,02	0,511	0,0729	2,68	-0,000444	1,56
130	90	8,38	0,607	0,0725	3,2	0,00486	1,86
135	90	10	0,71	0,071	3,82	0,00253	2,17
140	90	11,9	0,861	0,0721	4,57	0,00194	2,63
145	90	14,3	1,02	0,0714	5,45	0,00381	3,11
150	90	17	1,22	0,0714	6,51	0,00378	3,71
155	90	20,3	1,43	0,0706	7,77	0,00309	4,38
160	90	24,2	1,72	0,071	9,27	0,00364	5,26
165	90	28,9	2,05	0,0708	11,1	0,0028	6,26
170	90	34,6	2,43	0,0704	13,2	0,00284	7,43
175	90	41,2	2,88	0,0699	15,8	0,0045	8,81
180	90	49,2	3,44	0,0698	18,8	0,00434	10,5
185	90	58,8	4,07	0,0693	22,5	0,0042	12,5
190	90	70,2	4,84	0,069	26,8	0,00386	14,8
195	90	83,8	5,81	0,0694	32	0,00328	17,8
200	90	100	6,85	0,0685	38,2	0,00346	20,9

Tabla A.16. mediciones de viscosidad para C-Ca a 90°C

Time [s]	Temperature [°C]	Shear Rate [1/s]	Shear Stress [Pa]	Viscosity [Pa·s]	Speed [1/min]	Normal Force [N]	Torque [μNm]
5	75	0,0999	1,04	10,4	0,0382	-0,00391	3,17
10	75	0,119	0,942	7,9	0,0456	-0,00499	2,88
15	75	0,143	0,796	5,58	0,0545	-0,00675	2,43
20	75	0,17	0,757	4,45	0,0651	-0,00772	2,31
25	75	0,203	0,741	3,65	0,0777	-0,00838	2,26
30	75	0,242	0,657	2,71	0,0927	-0,0101	2,01
35	75	0,289	0,701	2,42	0,111	-0,0103	2,14
40	75	0,345	0,702	2,03	0,132	-0,0114	2,15
45	75	0,412	0,822	1,99	0,158	-0,0125	2,51
50	75	0,492	1,08	2,19	0,188	-0,0132	3,29
55	75	0,588	1,04	1,77	0,225	-0,0146	3,18
60	75	0,702	1,14	1,63	0,268	-0,0158	3,5
65	75	0,838	1,09	1,31	0,32	-0,0168	3,35
70	75	1	1,38	1,38	0,382	-0,0173	4,23
75	75	1,19	1,59	1,33	0,457	-0,018	4,85
80	75	1,43	1,7	1,2	0,545	-0,0189	5,21
85	75	1,7	2,12	1,25	0,651	-0,0192	6,49
90	75	2,03	1,92	0,946	0,777	-0,02	5,87
95	75	2,42	2,16	0,89	0,927	-0,021	6,59
100	75	2,89	2	0,692	1,11	-0,0222	6,12
105	75	3,46	2,27	0,656	1,32	-0,021	6,93
110	75	4,12	2,7	0,655	1,58	-0,0196	8,26
115	75	4,92	2,97	0,603	1,88	-0,0197	9,07
120	75	5,88	3,02	0,514	2,25	-0,0195	9,24
125	75	7,02	3,9	0,556	2,68	-0,0201	11,9
130	75	8,38	3,95	0,472	3,2	-0,0202	12,1
135	75	10	4,4	0,44	3,82	-0,0177	13,5
140	75	11,9	4,86	0,407	4,57	-0,0188	14,9
145	75	14,3	5,35	0,376	5,45	-0,0179	16,4
150	75	17	5,98	0,351	6,51	-0,0183	18,3
155	75	20,3	7,13	0,351	7,77	-0,0163	21,8
160	75	24,2	7,77	0,32	9,27	-0,0181	23,7
165	75	28,9	9,06	0,313	11,1	-0,0189	27,7
170	75	34,6	10,3	0,299	13,2	-0,017	31,5
175	75	41,2	12,7	0,307	15,8	-0,0149	38,7
180	75	49,2	13,7	0,278	18,8	-0,0158	41,9
185	75	58,8	15,9	0,271	22,5	-0,0153	48,7
190	75	70,2	18,4	0,262	26,8	-0,015	56,2
195	75	83,8	21	0,251	32	-0,0147	64,2
200	75	100	24,3	0,243	38,2	-0,015	74,1

Tabla A.17. mediciones de viscosidad para C-Cu a 75°C

Caracterización Dieléctrica y Reológica de Ceras de Caña de Azúcar

Tesis de Lic. En Física

Analía M. Cabalín

Time [s]	Temperature [°C]	Shear Rate [1/s]	Shear Stress [Pa]	Viscosity [Pa·s]	Speed [1/min]	Normal Force [N]
5	80	0,1	0,0709	0,709	0,0382	-0,00149
10	80	0,119	0,0823	0,69	0,0457	-0,0018
15	80	0,143	0,0891	0,625	0,0545	-0,00115
20	80	0,17	0,0866	0,509	0,0651	-0,000895
25	80	0,203	0,112	0,552	0,0777	-0,000662
30	80	0,242	0,122	0,503	0,0927	-0,00103
35	80	0,289	0,123	0,424	0,111	-0,000856
40	80	0,346	0,147	0,427	0,132	-0,000719
45	80	0,412	0,169	0,409	0,158	-0,000334
50	80	0,492	0,215	0,438	0,188	-0,0000737
55	80	0,588	0,229	0,389	0,225	-0,000507
60	80	0,702	0,432	0,616	0,268	-0,000994
65	80	0,838	0,281	0,336	0,32	-0,0021
70	80	1	0,322	0,322	0,382	-0,00393
75	80	1,19	0,349	0,292	0,457	-0,00558
80	80	1,43	0,366	0,257	0,545	-0,00748
85	80	1,7	0,458	0,269	0,651	-0,00828
90	80	2,03	0,505	0,249	0,777	-0,00818
95	80	2,42	0,493	0,203	0,927	-0,00731
100	80	2,89	0,575	0,199	1,11	-0,00448
105	80	3,46	0,741	0,215	1,32	-0,00387
110	80	4,12	0,767	0,186	1,58	-0,00661
115	80	4,92	0,839	0,17	1,88	-0,00589
120	80	5,88	1,06	0,18	2,25	-0,0000541
125	80	7,02	1,1	0,156	2,68	-0,00668
130	80	8,38	1,24	0,149	3,2	-0,00361
135	80	10	1,46	0,146	3,82	-0,00635
140	80	11,9	1,72	0,144	4,57	-0,00404
145	80	14,3	1,95	0,137	5,45	-0,00359
150	80	17	2,18	0,128	6,51	-0,0026
155	80	20,3	2,56	0,126	7,77	-0,00482
160	80	24,2	2,94	0,121	9,27	-0,00388
165	80	28,9	3,56	0,123	11,1	-0,004
170	80	34,6	4,01	0,116	13,2	-0,00407
175	80	41,2	4,54	0,11	15,8	-0,0032
180	80	49,2	5,37	0,109	18,8	-0,0025
185	80	58,8	6,23	0,106	22,5	-0,0029
190	80	70,2	7,25	0,103	26,8	-0,00282
195	80	83,8	8,54	0,102	32	-0,00265
200	80	100	9,95	0,0995	38,2	-0,00208

Tabla A.18. mediciones de viscosidad para C-Cu a 80°C

Time [s]	Temperature [°C]	Shear Rate [1/s]	Shear Stress [Pa]	Viscosity [Pa·s]	Speed [1/min]	Normal Force [N]	Torque [μNm]
5	85	0,1	0,03	0,3	0,0382	-0,00296	0,0918
10	85	0,119	0,0279	0,234	0,0456	-0,003	0,0854
15	85	0,142	0,0269	0,189	0,0545	-0,00294	0,0822
20	85	0,17	0,0302	0,177	0,065	-0,0029	0,0922
25	85	0,203	0,0308	0,152	0,0777	-0,00282	0,0941
30	85	0,242	0,0402	0,166	0,0927	-0,00299	0,123
35	85	0,289	0,0364	0,126	0,111	-0,00265	0,111
40	85	0,345	0,0462	0,134	0,132	-0,00239	0,141
45	85	0,412	0,0518	0,125	0,158	-0,00262	0,158
50	85	0,492	0,0613	0,124	0,188	-0,0014	0,187
55	85	0,588	0,0707	0,12	0,225	-0,000856	0,216
60	85	0,702	0,0757	0,108	0,268	0,0000455	0,231
65	85	0,838	0,0893	0,107	0,32	0,00161	0,273
70	85	1	0,115	0,115	0,382	0,00284	0,35
75	85	1,19	0,127	0,107	0,457	0,00348	0,39
80	85	1,43	0,146	0,102	0,545	0,00376	0,445
85	85	1,7	0,183	0,107	0,651	0,00311	0,558
90	85	2,03	0,214	0,105	0,777	0,00148	0,655
95	85	2,42	0,27	0,112	0,927	-0,000781	0,827
100	85	2,89	0,311	0,107	1,11	-0,000414	0,949
105	85	3,46	0,323	0,0935	1,32	0,00334	0,988
110	85	4,12	0,384	0,093	1,58	0,00464	1,17
115	85	4,92	0,454	0,0922	1,88	-0,00178	1,39
120	85	5,88	0,541	0,092	2,25	-0,00198	1,65
125	85	7,02	0,649	0,0925	2,68	0,00046	1,98
130	85	8,38	0,757	0,0904	3,2	-0,000875	2,31
135	85	10	0,88	0,088	3,82	-0,000746	2,69
140	85	11,9	1,05	0,0882	4,57	-0,000248	3,22
145	85	14,3	1,24	0,0868	5,45	0,000573	3,78
150	85	17	1,47	0,0863	6,51	-0,0016	4,49
155	85	20,3	1,73	0,0851	7,77	-0,00102	5,28
160	85	24,2	1,97	0,0814	9,27	-0,00245	6,03
165	85	28,9	2,33	0,0806	11,1	-0,00284	7,13
170	85	34,6	2,67	0,0773	13,2	-0,00271	8,17
175	85	41,2	3,23	0,0784	15,8	-0,0036	9,88
180	85	49,2	3,76	0,0764	18,8	-0,00438	11,5
185	85	58,8	4,43	0,0753	22,5	-0,00445	13,5
190	85	70,2	5,24	0,0747	26,8	-0,00424	16
195	85	83,8	6,27	0,0749	32	-0,00495	19,2
200	85	100	7,65	0,0765	38,2	-0,00501	23,4

Tabla A.19. mediciones de viscosidad para C-Cu a 85°C

Caracterización Dieléctrica y Reológica de Ceras de Caña de Azúcar

Tesis de Lic. En Física

Analía M. Cabalín

Temperature [°C]	Frequency [Hz]	Angular Frequency [rad/s]	Shear Stress [Pa]	Storage Modulus [Pa]	Loss Modulus [Pa]	Complex Viscosity [Pa·s]
75	1,5	9,42	0,000483	0	2,52	0,268
75	1,5	9,42	0,108	6,04E-001	1,84	0,205
75	1,5	9,42	0,114	5,75E-001	1,54	0,174
75	1,5	9,42	0,153	4,01E-001	1,75	0,19
75	1,5	9,42	0,174	4,89E-001	1,75	0,193
75	1,5	9,42	0,198	5,26E-001	1,71	0,19
75	1,5	9,42	0,228	4,03E-001	1,77	0,192
75	1,5	9,42	0,259	3,99E-001	1,74	0,19
75	1,5	9,42	0,297	4,17E-001	1,73	0,189
75	1,5	9,42	0,34	4,60E-001	1,73	0,19
75	1,5	9,42	0,389	4,64E-001	1,72	0,189
75	1,5	9,42	0,446	4,76E-001	1,72	0,19
75	1,5	9,42	0,51	4,47E-001	1,72	0,188
75	1,5	9,42	0,585	4,23E-001	1,71	0,187
75	1,5	9,42	0,669	4,02E-001	1,71	0,186
75	1,5	9,42	0,767	4,09E-001	1,7	0,186
75	1,5	9,42	0,877	4,09E-001	1,69	0,185
75	1,5	9,42	1	3,57E-001	1,69	0,183
75	1,5	9,42	1,15	3,18E-001	1,68	0,181
75	1,5	9,42	1,32	3,00E-001	1,67	0,18
75	1,5	9,42	1,51	2,55E-001	1,66	0,178
75	1,5	9,42	1,73	2,40E-001	1,64	0,176
75	1,5	9,42	1,98	2,20E-001	1,62	0,174
75	1,5	9,42	2,27	1,87E-001	1,6	0,171
75	1,5	9,42	2,59	1,65E-001	1,58	0,169
75	1,5	9,42	2,97	1,48E-001	1,56	0,167
75	1,5	9,42	3,4	1,40E-001	1,54	0,164
75	1,5	9,42	3,9	1,50E-001	1,52	0,162
75	1,5	9,42	4,46	1,46E-001	1,5	0,159
75	1,5	9,42	5,1	1,52E-001	1,47	0,157
75	1,5	9,42	5,85	1,25E-001	1,44	0,154
75	1,5	9,42	6,7	8,37E-002	1,42	0,151
75	1,5	9,42	7,65	4,39E-002	1,38	0,147
75	1,5	9,42	8,77	6,91E-002	1,35	0,143
75	1,5	9,42	10,1	3,87E-002	1,33	0,141
75	1,5	9,42	11,5	2,86E-002	1,3	0,138
75	1,5	9,42	13,2	6,25E-002	1,28	0,136
75	1,5	9,42	15,2	2,01E-002	1,26	0,133
75	1,5	9,42	17,3	3,04E-002	1,23	0,131
75	1,5	9,42	20	0	1,26	0,134

Tabla A.20. Mediciones viscoelásticas para C-Ca a 75° a frecuencia constante.

Temperature	Frequency	Angular Frequency	Shear Stress	Storage Modulus	Loss Modulus	Complex Viscosity
[°C]	[Hz]	[rad/s]	[Pa]	[Pa]	[Pa]	[Pa·s]
75	1	6,28	0,0296	3,73E-002	1,31	0,209
75	1,13	7,07	0,52	3,05E-001	1,43	0,207
75	1,27	7,96	0,449	3,34E-001	1,58	0,203
75	1,43	8,95	0,498	3,41E-001	1,73	0,197
75	1,6	10,1	0,5	3,55E-001	1,91	0,193
75	1,8	11,3	0,501	3,75E-001	2,1	0,188
75	2,03	12,8	0,499	3,17E-001	2,32	0,183
75	2,29	14,4	0,5	3,50E-001	2,57	0,18
75	2,57	16,2	0,498	3,32E-001	2,8	0,175
75	2,89	18,2	0,497	1,95E-001	3,1	0,171
75	3,26	20,5	0,494	1,03E-001	3,43	0,168
75	3,67	23	0,508	1,13E-001	3,8	0,165
75	4,12	25,9	0,496	5,77E-003	4,18	0,161
75	4,64	29,2	0,501	0	4,65	0,16
75	5,22	32,8	0,498	0	5,11	0,156
75	5,88	36,9	0,503	0	5,9	0,16
75	6,61	41,6	0,503	0	6,51	0,157
75	7,44	46,8	0,503	0	7,08	0,151
75	8,38	52,6	0,498	0	7,47	0,142
75	9,43	59,2	0,489	0	8,21	0,139
75	10,6	66,7	0,545	0	9,04	0,136
75	11,9	75	0,825	0	32	0,426
75	13,4	84,4	0,566	0	60,5	0,716
75	15,1	95	0,446	0	72,9	0,767
75	17	107	0,528	0	101	0,949

Tabla A.21. Mediciones viscoelásticas para C-Ca a 75° a esfuerzo de corte constante.

Caracterización Dieléctrica y Reológica de Ceras de Caña de Azúcar

Tesis de Lic. En Física

Analía M. Cabalín

Temperature [°C]	Frequency [Hz]	Angular Frequency [rad/s]	Shear Stress [Pa]	Storage Modulus [Pa]	Loss Modulus [Pa]	Complex Viscosity [Pa·s]
75	1,5	9,42	0,0832	1,18E+003	2,66	125
75	1,5	9,42	0,123	1,30E+003	352	143
75	1,5	9,42	0,141	1,20E+003	373	133
75	1,5	9,42	0,167	1,18E+003	221	128
75	1,5	9,42	0,196	1,27E+003	265	137
75	1,5	9,42	0,221	1,25E+003	348	137
75	1,5	9,42	0,252	1,25E+003	387	139
75	1,5	9,42	0,278	1,20E+003	339	132
75	1,5	9,42	0,339	1,24E+003	339	137
75	1,5	9,42	0,39	1,26E+003	344	139
75	1,5	9,42	0,43	1,21E+003	325	133
75	1,5	9,42	0,505	1,21E+003	350	134
75	1,5	9,42	0,582	1,23E+003	318	135
75	1,5	9,42	0,665	1,21E+003	311	132
75	1,5	9,42	0,75	1,20E+003	377	134
75	1,5	9,42	0,857	1,21E+003	394	135
75	1,5	9,42	0,967	1,09E+003	313	121
75	1,5	9,42	1,13	1,08E+003	316	119
75	1,5	9,42	1,3	1,07E+003	306	118
75	1,5	9,42	1,49	1,05E+003	305	116
75	1,5	9,42	1,7	1,02E+003	302	113
75	1,5	9,42	1,95	1,00E+003	303	111
75	1,5	9,42	2,23	9,72E+002	302	108
75	1,5	9,42	2,55	9,36E+002	300	104
75	1,5	9,42	2,92	9,01E+002	299	101
75	1,5	9,42	3,34	8,58E+002	295	96,2
75	1,5	9,42	3,81	8,13E+002	292	91,7
75	1,5	9,42	4,36	7,60E+002	287	86,2
75	1,5	9,42	4,98	7,06E+002	279	80,5
75	1,5	9,42	5,67	6,46E+002	269	74,2
75	1,5	9,42	6,47	5,82E+002	256	67,4
75	1,5	9,42	7,36	5,15E+002	241	60,3
75	1,5	9,42	8,31	4,40E+002	220	52,2
75	1,5	9,42	9,3	3,52E+002	198	42,8
75	1,5	9,42	10,4	2,69E+002	168	33,6
75	1,5	9,42	11,4	1,84E+002	138	24,4
75	1,5	9,42	12,3	1,08E+002	102	15,8
75	1,5	9,42	13,7	6,17E+001	71,5	10
75	1,5	9,42	14,5	2,44E+001	44,7	5,41

Tabla A.22. Mediciones viscoelásticas para C-Cu a 75° a frecuencia constante.

Temperature [°C]	Frequency [Hz]	Angular Frequency [rad/s]	Shear Stress [Pa]	Storage Modulus [Pa]	Loss Modulus [Pa]	Complex Viscosity [Pa·s]
75	1	6,28	0,188	1,35E+003	306	220
75	1,13	7,07	0,498	1,41E+003	376	207
75	1,27	7,96	0,479	1,35E+003	340	175
75	1,43	8,95	0,486	1,38E+003	385	160
75	1,6	10,1	0,502	1,47E+003	343	150
75	1,8	11,3	0,489	1,48E+003	452	136
75	2,03	12,8	0,505	1,60E+003	384	129
75	2,29	14,4	0,5	1,51E+003	358	108
75	2,57	16,2	0,515	1,57E+003	385	100
75	2,89	18,2	0,517	1,53E+003	505	88,7
75	3,26	20,5	0,508	1,44E+003	403	72,9
75	3,67	23	0,518	1,48E+003	427	66,8
75	4,12	25,9	0,55	1,51E+003	462	60,9
75	4,64	29,2	0,549	1,51E+003	445	54
75	5,22	32,8	0,573	1,57E+003	494	50,2
75	5,88	36,9	0,588	1,56E+003	471	44,1
75	6,61	41,6	0,616	1,58E+003	477	39,8
75	7,44	46,8	0,616	1,59E+003	496	35,7
75	8,38	52,6	0,557	1,59E+003	484	31,6
75	9,43	59,2	0,516	1,64E+003	503	29
75	10,6	66,7	0,561	1,66E+003	563	26,3
75	11,9	75	0,542	1,65E+003	672	23,7
75	13,4	84,4	0,482	1,79E+003	498	22
75	15,1	95	0,483	1,61E+003	694	18,5
75	17	107	0,481	1,79E+003	714	18

Tabla A.21. Mediciones viscoelásticas para C-Cu a 75° a esfuerzo de corte constante

APENDICE 2

Cálculo de errores experimentales

Error cometido en la determinación de los parámetros utilizando el método capacitivo (HP 16452^a Liquid Test Fixture – Operation and service Manual)

El error relativo del módulo de la permitividad absoluta es:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} \leq A + B[\%]$$

Donde:

$$\varepsilon = \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}$$

o

$$\varepsilon^2 = \varepsilon'^2 + \varepsilon''^2$$

Los valores de ε' y ε'' se determinan con las ecuaciones [IV.1] y [IV.2].

Propagando los errores en la última expresión obtenemos:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{\Delta\varepsilon' \cdot \varepsilon' + \Delta\varepsilon'' \cdot \varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}$$

o

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{\Delta\varepsilon' \cdot \varepsilon' + \Delta\varepsilon'' \cdot \varepsilon''}{\varepsilon^2}$$

Sabemos que: $\varepsilon \geq \varepsilon'$ y $\varepsilon \geq \varepsilon''$

Si tomamos las situaciones donde se maximice el error en cada caso:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} \leq \frac{\Delta\varepsilon'}{\varepsilon'}$$

y

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} \leq \frac{\Delta\varepsilon''}{\varepsilon''}$$

Por lo que se considerará el siguiente error para los cálculos:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{\Delta\varepsilon'}{\varepsilon'}$$

Y

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{\Delta\varepsilon''}{\varepsilon''}$$

Los valores A y B se determinan de las figuras A-1 y A-2.

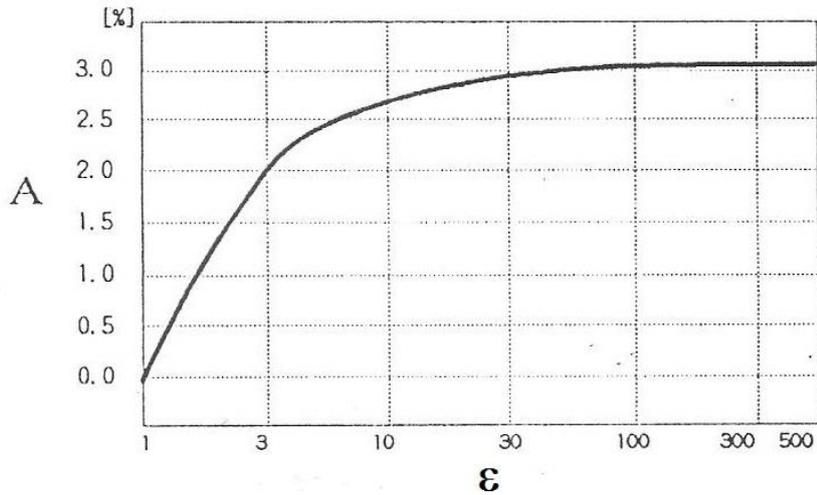


Figura A-1. Valor del parámetro porcentual A en función de ε

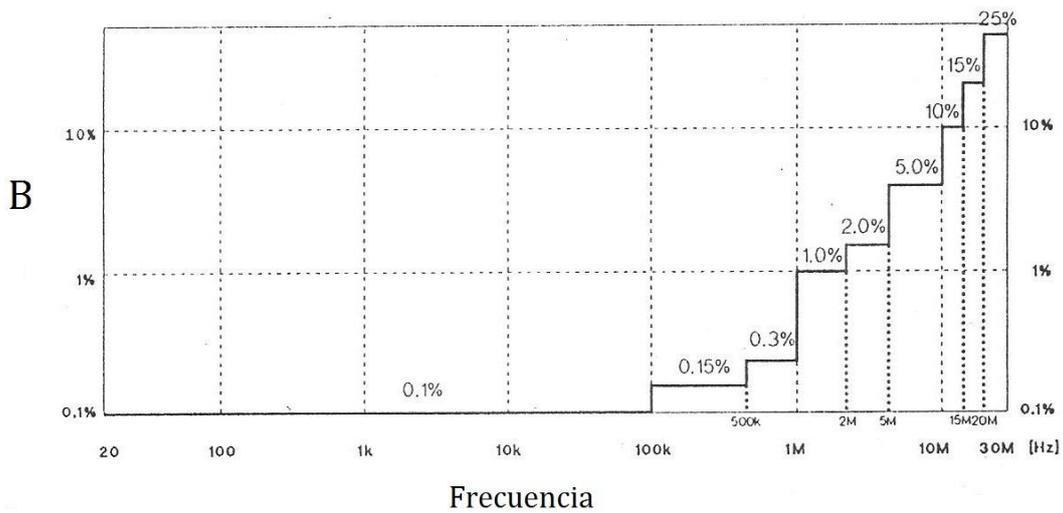


Figura A-2. Valor del parámetro B en función de la frecuencia.

En la figura A-3 se puede observar la representación de la permitividad y su error en el plano complejo.

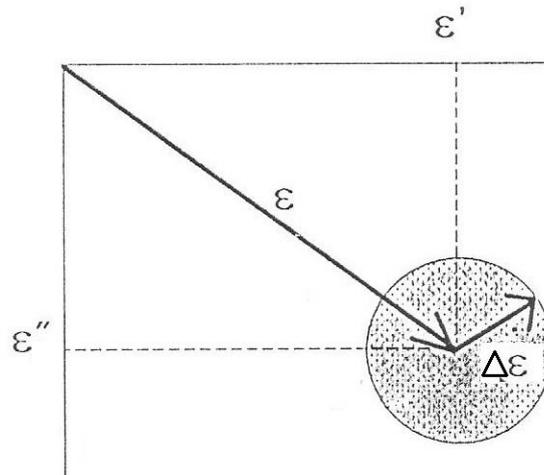


Figura A-3. Representación de la permitividad y su error en el plano complejo

APÉNDICE 3



ESPECIFICACIONES DE PRODUCTO

TOLUENO (TNO)

ENSAYO	GARANTIZADO	ASTM
Olor	Aromatico	
Umbral de olor	1.74 ppm	
Punto de ebullición	110 - 111 °C	
Punto de fusión/congelación	-95 °C	
Punto de inflamación	4 °C	
Intervalo de explosión/inflamabilidad	1.2 - 8 % (v)	
Temp. De autoignición	480 - 536 °C	E-659
Presión de vapor	1kPa a 0 °C	
	3-3.5 kPa a 20 °C	
	12kPa a 50 °C	
Densidad	871 kg/m ³ a 15 °C	
Solubilidad en agua	0.515 kg/m ³	
Coefficiente de partición n-Octanol/agua	2.65	
Viscosidad cinemática	0.63 mm ² /s a 25 °C	
Densidad de vapor (aire=1)	3.1	
Conductividad eléctrica	8 pS/m a 20 °C	D-4308
Constante dieléctrica	2.4	
Velocidad de evaporación (Ac n-Bu=1)	6.1 (DIN 53170, dl etilo eter=1)	
Tensión superficial	28.5 Mn/m a 20 °C	D-971
Peso molecular	92 g/mol	
Aspecto	Líquido incoloro	

CONTROL DE CALIDAD

Mozart 268/270 - B1686MBD - Hurlingham - Pcia. de Buenos Aires - Tel.: 4459-1773 / 7895 - www.sualier.com.ar

División Combustibles:

Tel: 4450-7895

Fax: 4450-9906

E-mail: administracion@sualier.com.ar

Puecini 2406

División Químicos:

Tel Rot.: 4459-1773 / 4443 / 1067 / 5519

Fax: 4459-1773 int: 103

E-mail: quimicos@sualier.com.ar

Mozart 268/270



ESP

ESPECIFICACIONES

PRODUCTO: ALCOHOL ETILICO ABSOLUTO 99.5% Pro-análisis (ACS)
SINÓNIMO: Etanol
CÓDIGO: 752
FÓRMULA: CH₃CH₂OH
CAS: 64-17-5 **UN:** 1170
PESO MOLECULAR: 46.07
DENSIDAD: 0.79

ENSAYOS	Especificaciones
ACEITE DE FUSEL	ENSAYO
ACETONA Y ALCOHOL ISOPROPILICO	ENSAYO
ACIDEZ TITULABLE	MAX. 0.0005 mEq./gr
AGUA (H2O)	MAX. 0.2 %
BASE TITULABLE	MAX. 0.0002 mEq./gr
COLOR (APHA)	MAX. 10
METANOL	MAX. 0.1 %
RESIDUO POR EVAPORACION	MAX. 0.001 %
SUSTANCIAS CARBONIZABLES	ENSAYO
SUST. REDUCT. DEL PERMANGANATO	ENSAYO
VALORACION (GC)	MIN. 99.5 % p/p
SOLUBILIDAD EN AGUA	ENSAYO

OBSERVACIONES

IMPRESIÓN 10-12-2017

REV. ESP.:3.0

REAGENTS S.A.
Fabricación y Distribución
de Reactivos Analíticos

Hunzinger 434
(52200CBD) San Lorenzo
Santa Fe, Argentina

(03476) 423 021
controldecalidad@cicarelli.com
www.cicarelli.com



R7516 - Rev2 - 17/03/2016



MERCK Use Information Sheet

Catalogue No. 104374

Print Date: 19.12.2017

Product name n-Hexane for analysis EMSURE® ACS, Reag. Ph Eur

Free short title: Use descriptors related to the industrial use (Reagent for analysis, Chemical production)

Identified use descriptors: SU 3 - Industrial uses: Uses of substances as such or in preparations at industrial sites
SU9 - Manufacture of fine chemicals
SU 10 - Formulation [mixing] of preparations and/ or re-packaging (excluding alloys)
PROC1, PROC2, PROC3, PROC4, PROC5, PROC8a, PROC8b, PROC9, PROC10, PROC15
ERC1, ERC2, ERC4, ERC6a, ERC6b
PC19, PC21

Exposure driving use descriptors

Process Categories

PROC1 Use in closed process, no likelihood of exposure
PROC2 Use in closed, continuous process with occasional controlled exposure
PROC3 Use in closed batch process (synthesis or formulation)
PROC4 Use in batch and other process (synthesis) where opportunity for exposure arises
PROC5 Mixing or blending in batch processes for formulation of preparations and articles (multistage and/ or significant contact)
PROC8a Transfer of substance or preparation (charging/ discharging) from/ to vessels/ large containers at non-dedicated facilities
PROC8b Transfer of substance or preparation (charging/ discharging) from/ to vessels/ large containers at dedicated facilities
PROC9 Transfer of substance or preparation into small containers (dedicated filling line, including weighing)
PROC10 Roller application or brushing
PROC15 Use as laboratory reagent

Environmental Release Categories

ERC1 Manufacture of substances
ERC2 Formulation of preparations
ERC4 Industrial use of processing aids in processes and products, not becoming part of articles
ERC6a Industrial use resulting in manufacture of another substance (use of intermediates)
ERC6b Industrial use of reactive processing aids

Product Categories

PC19 Intermediate
PC21 Laboratory chemicals

Follow the link below to open an Interactive Form which allows you to report additional uses.

<http://www.merckmillipore.com/collectingforeach>

An example how to fill in the form is available here:

<http://www.merckmillipore.com/formforeach>

Free short title: Use descriptors related to the professional use (Reagent for analysis,

MERCK Use Information Sheet

Catalogue No. 104374
Product name n-Hexane for analysis EMSURE® ACS, Reag. Ph Eur

Chemical production)
Identified use descriptors: SU 22 - Professional uses: Public domain (administration, education, entertainment, services, craftsmen)
PROC15
ERC2, ERC6a, ERC6b
PC21

Exposure driving use descriptors

Process Categories
PROC15 Use as laboratory reagent

Environmental Release Categories
ERC2 Formulation of preparations
ERC6a Industrial use resulting in manufacture of another substance (use of intermediates)
ERC6b Industrial use of reactive processing aids

Product Categories
PC21 Laboratory chemicals

Follow the link below to open an Interactive Form which allows you to report additional uses.
<http://www.merckmillipore.com/collectingforeach>

An example how to fill in the form is available here:
<http://www.merckmillipore.com/formforeach>

The information contained herein is based on the present state of our knowledge. It characterises the product with regard to the appropriate safety precautions. It does not represent a guarantee of any properties of the product.