

35  
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

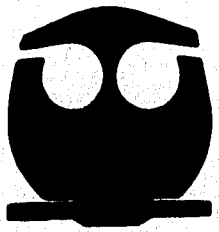
FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FAB. DE QUIMICA

PROPIEDADES DE ALCOHOLES ALIFATICOS  
Y AGUA POR CALENTAMIENTO CON  
MICROONDAS

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**Q U I M I C O**  
P R E S E N T A :  
**FRANCISCO JAVIER DE LA MORA BRAVO**



MEXICO, D. F.

1996

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado

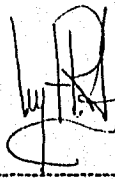
Presidente	Prof. Joaquín Palacios Alquisira
Vocal	Prof. Roberto Galicia García
Secretario	Prof. Rufino Nava Mendoza
1er. suplente	Prof. José Antonio Belmonte Trujano
2do. suplente	Prof. Yuri Hueda Tanabe

Sitio donde se desarrolló el tema:

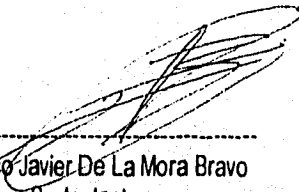
Laboratorio de Físicoquímica Macromolecular, Facultad de Química, UNAM.



Dr. Joaquín Palacios Alquisira  
Asesor



Dr. Manuel Fernando Rubio Arroyo  
Supervisor técnico



Francisco Javier De La Mora Bravo  
Sustentante

## INDICE

<b>Introducción</b>	1
<b>Objetivos</b>	2
<b>CAPITULO 1</b>	
1.1- Las microondas	4
1.2- Horno de microondas	6
1.3- Antecedentes teóricos	9
1.4- Reacciones químicas mediante microondas	25
1.5- Comportamiento dieléctrico del agua	27
1.6- Comportamiento dieléctrico de los alcoholes	31
<b>CAPITULO 2</b>	
- Desarrollo experimental	38
<b>CAPITULO 3</b>	
- Resultados y discusión	43
<b>CAPITULO 4</b>	
- Conclusiones	69
<b>Apéndice</b>	
- Apéndice A	70
- Apéndice B	73
- Apéndice C	74
<b>Bibliografía</b>	75

## INTRODUCCION

Hoy en día el tener un horno, de los llamados de microondas, es muy común en muchos hogares. Esta tecnología es relativamente nueva, data de los años 50's y reduce sustancialmente los tiempos de preparación de muchos alimentos.

Como sucedió con muchos sucesos tecnológicos, éstos superan al conocimiento científico en su origen, algo similar pasa con los hornos de microondas y propiamente con la interacción de las microondas con la materia. Mientras ya existen los sistemas de microondas en el mercado, la ciencia no acaba de dilucidar el mecanismo por el cual es efectuado el calentamiento.

Recientemente las microondas empiezan ya a ser utilizadas por los químicos como sustituto del calentamiento convencional, principalmente por la rapidez del calentamiento, sobre todo en las reacciones de química orgánica donde los resultados son alentadores, sin comprender aún el mecanismo de calentamiento.

El presente trabajo intenta contribuir en el esclarecimiento del calentamiento por microondas mediante una serie de experimentos con alcoholes alifáticos y agua, los cuales fueron calentados en un horno de microondas doméstico midiendo el tiempo necesario para incrementar la temperatura de cada muestra y con estos datos encontrar relaciones entre algunas propiedades fisicoquímicas y eléctricas con la rapidez del calentamiento. Este trabajo forma parte de los estudios encaminados a la síntesis de polímeros.

La tesis comprende la teoría sobre la interacción de las microondas con la materia, da las bases de los mecanismos propuestos por diversos autores, se mencionan las características dieléctricas generales del agua y alcoholes que ayudan a comprender los mecanismos subyacentes del calentamiento, así como las controversias sobre la probable aceleración de reacciones químicas y con esto una alternativa, se muestran los resultados experimentales los cuales fueron expuestos a los mecanismos propuestos. Por último se aplica una ecuación que relaciona la rapidez de calentamiento con las propiedades eléctricas y fisicoquímicas de cada sustancia, encontrando limitaciones en el uso de la citada expresión.

## OBJETIVOS

- Estudio de la relación existente entre algunas propiedades fisicoquímicas y eléctricas de alcoholes alifáticos y agua, con la rapidez de calentamiento por microondas.
- Aportar formas de evaluación para el posible uso de determinada sustancia para su intervención en reacciones llevadas a cabo por microondas y con esto favorecer alguna reacción en específico.
- Intentar comprender los mecanismos moleculares del calentamiento por microondas de alcoholes alifáticos y agua.

# CAPITULO 1

### 1.1 LAS MICROONDAS

Las microondas son ondas electromagnéticas, a las que les corresponde un intervalo de frecuencia de 300 a 300,000 MHz (Figura 1). "La energía transportada por estas ondas es radiación de tipo no ionizante que provoca movimiento molecular por migración de iones y rotación de dipolos; pero sin causar cambios en la estructura molecular."<sup>1</sup>

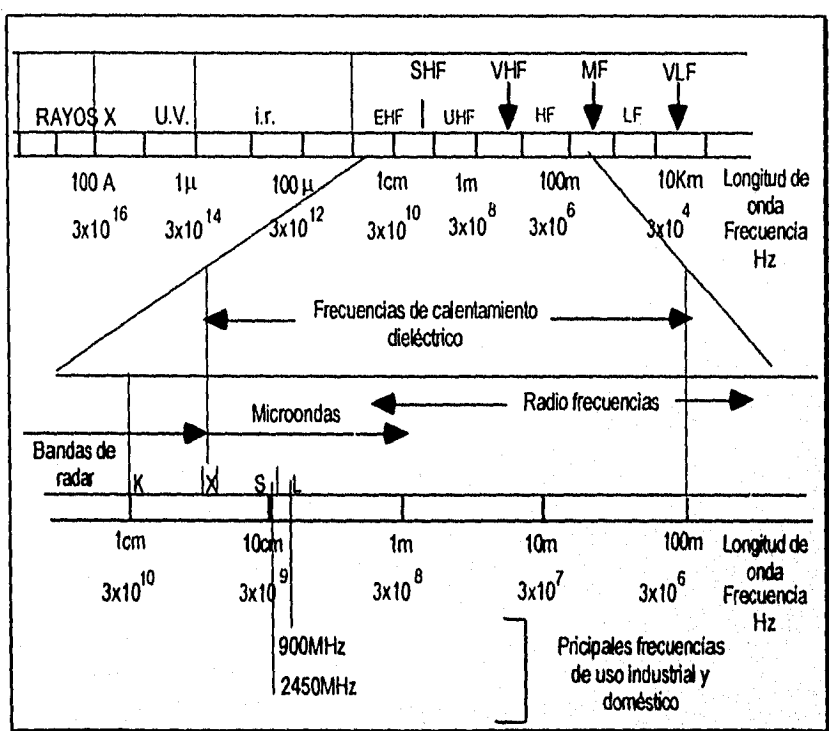


Figura 1 Espectro electromagnético indicando las frecuencias más importantes de las microondas ref. 2

Un hecho fundamental para entender la naturaleza del calentamiento por microondas es entender el significado físico de una onda electromagnética. Esta consta de dos campos: Uno magnético y otro eléctrico, que se encuentran perpendicularmente unidos y cambian de dirección con una frecuencia de  $2\pi$  veces por segundo, por ejemplo, un horno de microondas convencional genera ondas con una frecuencia de 2.45GHz ó  $2.45 \times 10^9$  Hz, lo que indica que



el campo eléctrico cambia de dirección con una rapidez de dos mil cuatrocientos cuarenta y cinco millones de veces por segundo, naturalmente el campo magnético lo hace de la misma forma (Figura 2).

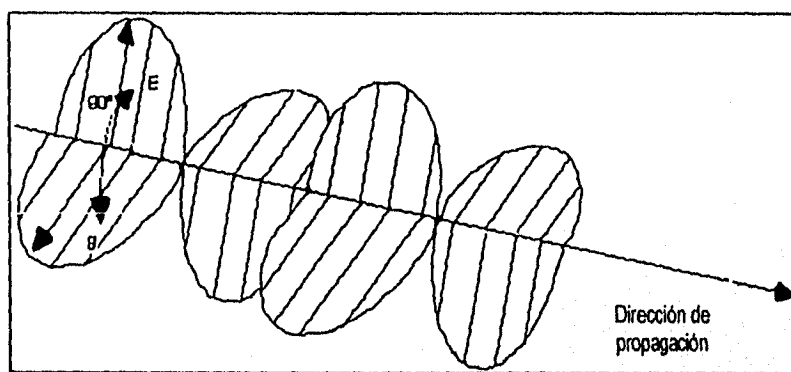


Figura 2 Parte de una onda electromagnética ref. 17

La generación de microondas a frecuencia fija fue desarrollada por Randall y Booth en la Universidad de Birmingham como parte del desarrollo del radar durante la Segunda Guerra Mundial<sup>1,2</sup>. Las primeras aplicaciones del calentamiento por microondas fueron hechas en el proceso del calentamiento de alimentos<sup>3</sup>, se extendieron también a aplicaciones industriales en el tratamiento de carbón para remover azufre orgánico y otros contaminantes, vulcanización de hule, precalentamiento de plásticos, fabricación de textiles, secado de diversos productos, etcétera e inclusive aplicaciones médicas como la diatermia<sup>3,4</sup>. La química analítica se ha beneficiado de esta tecnología para la determinación de humedad<sup>5</sup> y recientemente la síntesis química se vio acelerada por el calentamiento con microondas de forma sorprendente<sup>2</sup>.

## 1.2 HORNO DE MICROONDAS

Un horno de microondas doméstico contiene seis componentes básicos<sup>6</sup>: Generador de microondas (magnetron), onda guía, cavidad de microondas, ventilador y un circulador giratorio. La energía (onda electromagnética) es producida por el magnetron y propagada hacia la onda guía donde pasa a la cavidad de microondas. Aquí el ventilador la distribuye en todas direcciones (Figura 3).

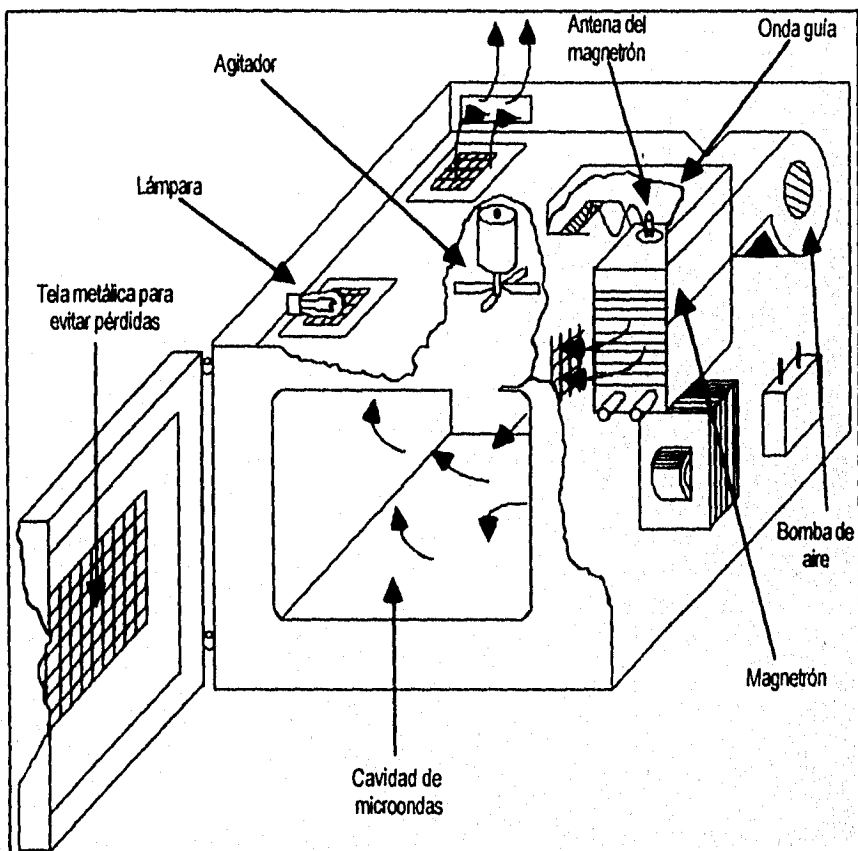


Figura 3 Características generales de un horno de microondas doméstico ref. 2

El magnetrón es un diodo térmico cilíndrico con un ánodo y un cátodo. El cátodo está situado en el centro en posición concéntrica con respecto al ánodo. El cátodo emite electrones por efecto térmico cuando se aplica una tensión de filamento; existe un campo magnético dispuesto axialmente dentro del espacio existente entre el cátodo y el ánodo, de esta forma los electrones se desplazan formando un ángulo casi recto resultando en una trayectoria helicoidal hasta alcanzar el ánodo; éste tiene una configuración básica en forma cilíndrica a la cual le son añadidos un cierto número par de cavidades resonantes; los electrones aquí provocan una corriente alterna en el ánodo cuya frecuencia depende de las dimensiones de la cavidad y de la velocidad relativa del haz electrónico (Figura 4).

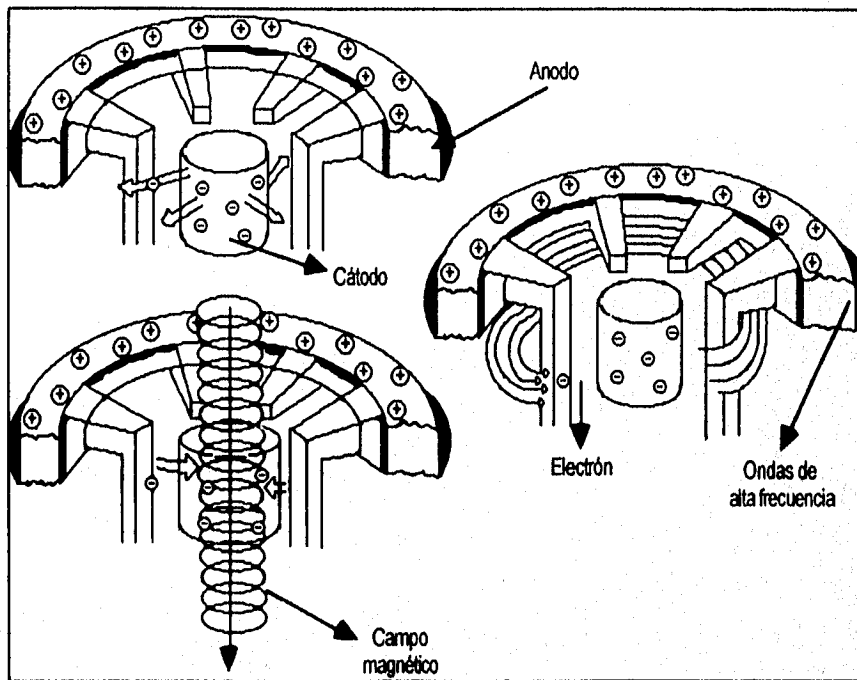


Figura 4 Representación del funcionamiento de un magnetrón ref. 17

El ánodo va conectado a un electrodo auxiliar llamado antena la cual emite la radiación electromagnética. El magnetrón está diseñado para operar a una frecuencia de oscilación de

2450 MHz  $\pm$ 13MHz<sup>1</sup>. Las ondas que salen de la antena viajan por un canal construido de un material reflectivo. El dispositivo es conocido como onda guía de la cual pasan a un agitador que es un ventilador en forma de hojas que es usado para reflejar las ondas dentro de la cavidad del horno (Figura 5). Las microondas que entran en la cavidad son repetidamente reflejadas de una pared a otra. El patrón de ondas que forman las microondas es bien definido<sup>1,18</sup>; aunque algunos autores afirman que el patrón no es igual en todas direcciones; sino que en algunas partes la onda parece reafirmarse y en otros converger a varios nodos lo que ocasiona el calentamiento irregular<sup>19,20</sup>.

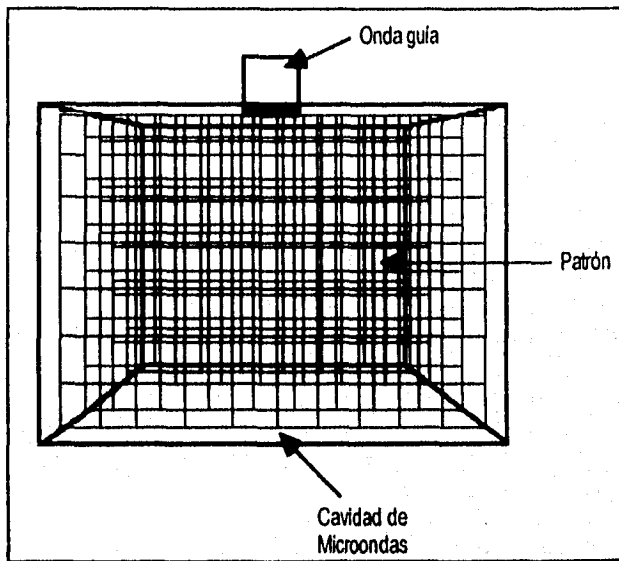


Figura 5 Patrón esquemático de las microondas dentro del horno ref. 1

### 1.3 ANTECEDENTES TEORICOS

El primer modelo que explica la interacción de un campo eléctrico con la materia de la forma más simple y que es la base de cualquier otro modelo es el dipolo eléctrico<sup>7</sup>, que consiste en dos cargas eléctricas separadas a una distancia  $2a$  (Figura 6).

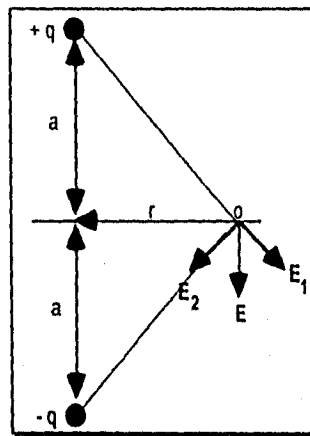


Figura 6 Dipolo eléctrico ref. 7

Esta configuración de cargas genera un campo eléctrico:

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{P}{r^3} \dots (1)$$

donde  $P$  es el producto  $2aq$ ; esta importante cantidad es llamada momento dipolar eléctrico. Por lo que una separación de cargas provocará un momento dipolar. Si el sistema anterior es colocado en un campo eléctrico externo uniforme: Figura 7.

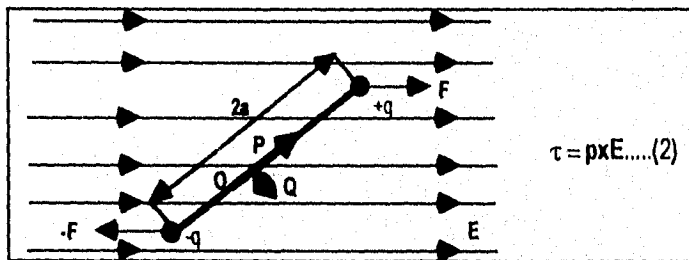


Figura 7 Dipolo eléctrico en un campo eléctrico externo ref. 7

Se ve claramente que el campo provoca una torca en el sistema; la torca tiende a alinear al dipolo en dirección del campo. El campo eléctrico hace un trabajo para alinear al dipolo que es:

$$U = -p \cdot E \cos\theta \Big|_{\theta_1}^{\theta_2} = -p \cdot E (\cos\theta_2 - \cos\theta_1) \dots (3)$$

Esta es la energía necesaria para alinear al dipolo en un  $\Delta\theta$ . Una definición exacta de un dipolo eléctrico lo sitúa como: "Cualquier distribución de cargas para las cuales existe un potencial eléctrico"<sup>7</sup>. De esta definición se observa que muchas moléculas tienen momentos dipolares eléctricos; como el agua (Figura 8).

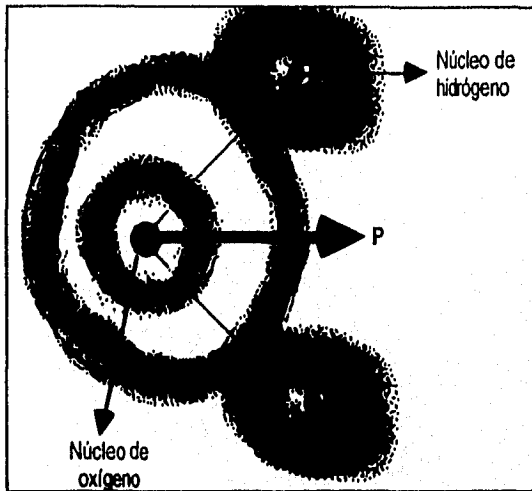


Figura 8 Esquema de una molécula de agua en el que se muestra la orientación del momento dipolar ref. 7

En la molécula de agua el centro efectivo de carga positiva no coincide con el centro efectivo de carga negativa por lo que se genera un dipolo eléctrico. Esta separación de cargas es debida a la diferencia de electronegatividad de los átomos de oxígeno e hidrógeno, todo esto hace esperar que la molécula de agua se comporte como un dipolo eléctrico, consecuentemente la presencia de un campo eléctrico, provocará el alineamiento del momento del agua en dirección del campo eléctrico.

Además de estas propiedades del campo eléctrico, éste tiene la propiedad de separar las cargas positivas y negativas. Al suceder esto se provoca una polarización de la molécula y se crea un momento dipolar eléctrico inducido, que desaparece cuando el campo cesa.

Una ampliación del modelo anterior es con base en el estudio de los capacitores y dieléctricos<sup>7</sup>. Un capacitor consiste de dos conductores aislados que tienen cargas iguales y opuestas, y existe entre ellos una diferencia de potencial. Debido a estas cargas se genera un campo eléctrico paralelo a las placas conductoras (Figura 9).

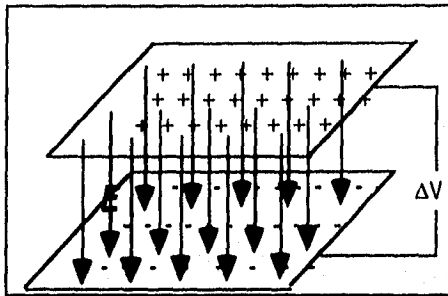


Figura 9 Esquema de un capacitor ideal de placas paralelas

La configuración de cargas anterior, posee una energía potencial eléctrica por volumen:

$$U_0 = \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 \dots (4)$$

Esta ecuación es traducida en que, el sistema almacena energía en la cantidad dada por la ecuación 4, que en un momento dado puede ser cedida al medio. Cuando introducimos un material o sustancia que genéricamente se conoce como dieléctrico, se observa que la carga en el capacitor es mayor, con lo que la capacidad del sistema para almacenar carga aumenta en un factor  $\epsilon'$ , que es diferente para cada material y es conocido como la constante dieléctrica del material. Con un simple manejo matemático se puede calcular la energía almacenada después de haber introducido el dieléctrico:

$$U = \frac{U_0}{\epsilon'} \dots (5)$$

Es decir que el sistema ha "perdido" energía en una magnitud:

$$W = U_0 \left( 1 - \frac{1}{\epsilon'} \right) \dots (6)$$

Esta última ecuación representa la energía transferida al dieléctrico, es decir que esta energía debe aparecer como alguna otra forma de energía, por ejemplo calor.

Desde el punto de vista microscópico, cuando una molécula es sometida a un campo eléctrico existen dos posibilidades: Las moléculas que poseen un momento dipolar se alinearán y las moléculas que no lo tienen lo adquirirán por inducción y simultáneamente se alinearán, el efecto total del alineamiento y de la inducción es el de separar el centro de la carga positiva del material con respecto al centro de la carga negativa. La carga superficial inducida establece un campo eléctrico  $E'$ , opuesto al campo eléctrico externo  $E_0$ , por lo que el campo resultante será la suma, vectorial, de  $E_0$  y  $E'$  de lo que resulta un campo con la misma dirección que el inicial; pero de menor magnitud (Figura 10).

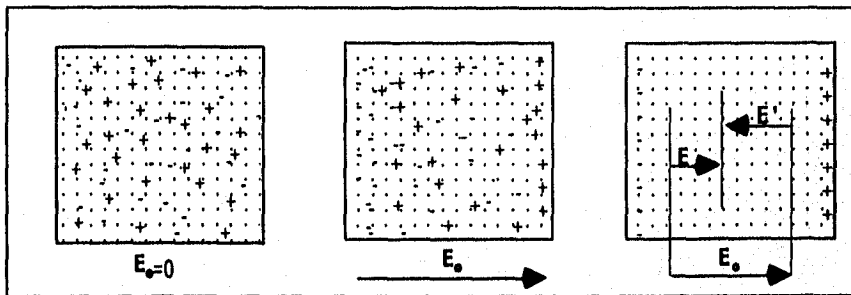


Figura 10 Esquema antes y después de aplicar un campo eléctrico ref. 7

Estas situaciones son sintetizadas en la siguiente expresión.

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \dots (7)$$

donde  $\mathbf{D}$  es lo que se denomina desplazamiento dieléctrico y está relacionado con la carga libre del sistema,  $\mathbf{P}$  es la polarización que está relacionada con la carga debido a la polarización y  $\mathbf{E}$  es el campo eléctrico el cual está relacionado con todas las cargas presentes. Es importante señalar que la polarización que ocurre en el dieléctrico puede verse como que en éste se formarán dipolos eléctricos paralelos al campo eléctrico.



Debye<sup>9</sup> fue uno de los principales y primeros investigadores de la interacción dipolar con un campo eléctrico. Desarrolló con claridad la noción del momento dipolar, plasmado en la ecuación 8:

$$\bar{m} = \frac{m^2 \cos^2 \theta E}{kT} + er \dots (8)$$

donde  $\bar{m}$  es el momento total promedio. El primer término es la contribución del momento dipolar permanente, mientras el segundo es la contribución del momento inducido debido a un campo eléctrico externo. Como era de esperarse la molécula experimenta una polarización adicional definida por el término  $\cos^2 \theta E$ .

Clausius y Mosotti<sup>8</sup> desarrollaron una expresión basada en un modelo en el cual un campo eléctrico constante es aplicado a una esfera de un dieléctrico isotrópico:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{m}{d} = \frac{4\pi N}{3} \alpha_o = P \dots (9)$$

Esta expresión es conocida como la ecuación de Clausius-Mosotti donde  $\alpha_o$  es la polarizabilidad por molécula. Esta cantidad puede observarse como la medida de ponderación a inducir un momento dipolar eléctrico. P es la polarización molar, que verifica qué tan fácil es inducir un dipolo eléctrico en una mol de moléculas y  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del material.

Debye amplió la ecuación de Clausius-Mosotti basado en el hecho de colocar a un dipolo bajo la influencia de un campo y de acuerdo a consideraciones mecánico-estadísticas desarrolló la siguiente expresión:

$$\bar{m} = \alpha_o E + \frac{\mu^2 E}{3kT} = \left( \alpha_o + \frac{\mu^2}{3kT} \right) E \dots (10)$$

donde  $\alpha_o$  es la polarización por distorsión y  $\mu^2/3kT$  es la polarización por orientación. Así, la polarización total es:

$$\alpha = \alpha_o + \frac{\mu^2}{3kT} \dots (11)$$

y sustituyendo a de la ecuación 11, en la ecuación de Clausius-Mosotti se obtiene:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{m}{d} = P = \frac{4\pi N}{3} \alpha = \frac{4\pi N}{3} \left( \alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \dots (12)$$

Esta es la ecuación clásica de Debye que relaciona el efecto de someter a una molécula a un campo eléctrico con la constante dieléctrica. A diferencia de la ecuación 9 la polarización molar  $P$  está influenciada no sólo por la polarizabilidad; sino también por el momento permanente. Debye basado en estas consideraciones predice que moléculas con momentos dipolares permanentes se alinearán con el campo eléctrico y moléculas que no poseen este momento se polarizarán para formar un momento inducido previsto por la ecuación de Clausius-Mosotti el cual desaparecerá al cesar el campo.

En la polarización total<sup>9</sup>  $\alpha$  (ec. 11) la polarización  $\alpha_0$  o por distorsión está determinada en una molécula por el desplazamiento de los electrones, átomos y grupos de átomos en una molécula en relación a su posición de equilibrio. Vista de esta forma la polarización es la suma de una polarización electrónica y una atómica; mientras que la polarización por orientación es llamada polarización molar de forma que la polarización total es:

$$P_T = P_E + P_A + P_M \dots (13)$$

Estos tres procesos de polarización se ven influenciados por la temperatura; a altas temperaturas la  $P_M$  es muy pequeña y hasta puede ser prevenida. La teoría clásica indica que el incremento de la agitación térmica, con un incremento en la temperatura, hace decrecer la orientación de las moléculas en el campo. Debye en todos sus modelos hace la consideración de que las moléculas vecinas no interfieren con el movimiento de las otras, las moléculas están libres, esto es de importancia fundamental en moléculas altamente polares; donde esa consideración parece no ser válida. Bajo estas circunstancias la ecuación de Debye se aplica bien a gases o sustancias polares en solución donde la interacción dipolo-dipolo es mínima.

Varios autores han modificado la ecuación de Debye. van Arkel y Snoek<sup>8</sup> introdujeron un término adicional,  $C\pi\mu^2$ , correspondiente a la interacción dipolo-dipolo (energía de interacción):

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{m}{d} = P = \frac{4\pi N}{3} \alpha_o + \frac{4\pi N}{3} \frac{\mu^2}{3kT + C\pi\mu^2} \dots (14)$$

Pero su carácter empírico la hace inaplicable. Fowler<sup>8</sup> tomando en cuenta el impedimento molecular por la presencia de barreras de rotación dipolar de energía potencial desarrolló la siguiente expresión:

$$P_m = \frac{4\pi N\mu^2}{9kT} \left( 1 - \frac{E^2}{9k^2T^2} \right) \dots (15)$$

E es la barrera de potencial o la variación de esta energía potencial cuando las moléculas rotan a través de un ángulo de  $360^\circ$ .

White<sup>8</sup> consideró que una molécula polar es incapaz de moverse, exceptuando rotar de una a otra de dos posiciones de equilibrio (orientaciones) separadas por un ángulo  $\beta$ :

$$\alpha = \frac{1 - \cos\beta}{\cosh^2(E/2kT)} \frac{\mu^2}{6kT} \dots (16)$$

donde  $\alpha$  es la polarizabilidad orientacional.

La ecuación debida a Onsager<sup>11</sup> es de las más exitosas en la predicción del comportamiento de moléculas polares. Onsager limitó su desarrollo para moléculas polares con forma esférica y obtuvo la siguiente ecuación:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{m}{d} - \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \frac{m}{d} = \frac{3\epsilon(\epsilon_\infty + 2)}{(2\epsilon + \epsilon_\infty)(\epsilon + 2)} \frac{4\pi N\mu_o^2}{9kT} \dots (17)$$

La ecuación 16 predice con mayor exactitud el momento de líquidos polares puros.

Kirkwood<sup>12</sup> sosteniendo que la rotación juega un papel importante en la polarización dipolar de los líquidos, generalizó la teoría de Onsager y obtuvo:

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{9\epsilon} \frac{m}{d} = \frac{4\pi N}{3} \left( \alpha_o + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \dots (18)$$

donde  $\mu$  es el momento dipolar molecular en el líquido y  $\bar{\mu}$  es la suma del momento dipolar molecular y el momento inducido como resultado de la rotación impedida en la región esférica que rodea a la molécula, el término  $\mu\bar{\mu}$  puede ser remplazado por:

$$\mu\bar{\mu} = g\mu^2 \dots (19)$$

donde  $g$  es un parámetro que en principio es calculado por medio de la mecánica estadística; pero en virtud de la dificultad de conocer más características del líquido el cálculo se ha hecho de forma empírica. El cálculo de  $g$  se basa en la construcción de un modelo cuasicristalino de una estructura líquida local, en la cual cada molécula está rodeada por una capa de  $z$  vecinos más cercanos,  $g$  puede ser expresado como:

$$g = 1 + z \overline{\cos\gamma \cos\gamma} = \int \cos\gamma e^{(-\omega/kT)} d\omega \dots (20)$$

$g$  es el ángulo entre el momento dipolar de un par de moléculas vecinas y  $\omega$  es la energía potencial del torque de las relativas orientaciones (barrera de rotación). La ecuación de Kirkwood queda como:

$$\frac{(\epsilon - 1)(\epsilon + 2)}{9\epsilon} \frac{m}{d} = \frac{4\pi N}{3} \left( \alpha_o + \frac{g\mu^2}{3kT} \right) \dots (21)$$

La ecuación de Kirkwood representa un importante avance debido a que toma en cuenta el impedimento de la orientación molecular debido a las moléculas vecinas. Oster<sup>13</sup> puso énfasis en que el alejamiento de  $g$  de la unidad es una medida del grado de impedimento de la rotación molecular, impedimento originado de las interacciones de corto alcance. Para líquidos normales se demostró que es muy cercano a la unidad y para líquidos anormales o asociados muestran valores lejanos de la unidad.

La ec. de Onsager parece dar buenos resultados para líquidos normales mientras que para algunos líquidos asociados no es aplicable. Onsager sugirió que la información de un enlace de hidrógeno incrementa el momento del grupo que tiene el hidrógeno. C.P. Smyth<sup>8</sup> ha sugerido la formación de un complejo que debería ser considerado cualitativamente para el aparente incremento del momento en el líquido puro. La comparación de las ecuaciones de Debye, Onsager y Kirkwood, muestra que la ecuación de Debye no es aplicable a líquidos

polares puros; pero se ha encontrado de forma cualitativa que a medida que el tamaño de la molécula y la temperatura aumentan, los valores se acercan más a lo calculado por Debye. La ecuación de Onsager se muestra positiva para la mayoría de los líquidos polares. La ecuación de Kirkwood muestra más exactitud en el cálculo del momento dipolar, pero la dificultad de encontrar el valor del parámetro  $g$  hace el cálculo muy difícil; por lo que para líquidos normales se asume un valor de 1 para  $g$ , lo que da lugar a la ecuación de Onsager.

Estas son las principales ecuaciones acerca del momento dipolar y su relación con la constante dieléctrica. Existen otras ecuaciones<sup>8</sup> que son refinamientos de las anteriores, que ofrecen mejores resultados en algunos casos; pero su carácter ya sea empírico o demasiado teórico las hace poco prácticas.

Los anteriores modelos consideran siempre en principio el efecto de someter a una molécula a un campo eléctrico externo, lo cual es la primera parte del fenómeno de calentamiento por microondas. Las microondas, como anteriormente se vio, se componen de un campo eléctrico alternado, es decir que cambia de dirección de manera periódica.

Se ha observado que cuando se coloca a una molécula en un campo eléctrico alternado, existe un retardo en la orientación de equilibrio (polarización por orientación). Este retardo es lo que se conoce como relajación y cuya definición es: "El retardo en la respuesta de un sistema para cambiar debido a la fuerzas de la que es objeto"<sup>9</sup>. El proceso de relajación es un fenómeno que se presenta no sólo en procesos dieléctricos. Cuando un sistema químico en equilibrio es perturbado por el cambio de alguna variable que determina la posición de equilibrio, tal como lo es la temperatura, el sistema responderá hacia una nueva posición de equilibrio. Por ejemplo en un sistema:  $A+B \leftrightarrow C$ ,  $|A|_{eq}-|A|$ , es el cambio del reactivo A debido a la perturbación y el tiempo que toma llevar a cabo dicho cambio se conoce como tiempo de relajación. Existen otros fenómenos de relajación: Cuando el núcleo regresa a su estado de magnetización original a través de la disipación de la energía de excitación hacia los alrededores; el proceso es denominado relajación longitudinal. Todos los sistemas ante los

cambios dan una respuesta y ésta toma un tiempo en ocurrir, que es lo que se conoce como tiempo de relajación.

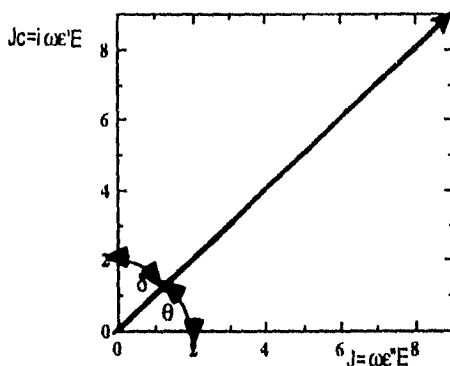
El fenómeno de polarización involucra un proceso de depolarización cuando el campo cesa. En una molécula ocurren, como se señaló anteriormente, varios tipos de polarización: La polarización electrónica, atómica y dipolar. Cada una de éstas toma un tiempo en ocurrir; así la polarización electrónica toma alrededor de  $10^{-15}$  seg., la atómica requiere de  $10^{-12}$  a  $10^{-14}$  seg. La polarización de un dipolo depende de varios factores: La temperatura, la resistencia friccional del medio a cambiar de orientación molecular, etcétera. Un último tipo de polarización es la interfacial debido a la acumulación de carga en la interfase entre dos fases, la cual se lleva a cabo cuando dos fases difieren en sus constantes dieléctricas y conductividades<sup>9, 21</sup>.

Con base en el tiempo de polarización se define un tiempo de relajación  $\tau$ : El tiempo en el cual la polarización, de cualquier tipo, es reducida a  $1/e$  veces de su valor original (63% de valor inicial).

Todos los conceptos de polarización y su relaciones fueron ampliamente estudiados por Debye<sup>14</sup> quien define la relajación dieléctrica (relajación dipolar o por orientación) como el retardo en la orientación dipolar debido a un campo eléctrico alternado. Debye obtuvo que las moléculas de un sistema rotan hacia una distribución de equilibrio.

Retomando los conceptos de capacitores y dieléctricos; si se toma a un condensador de capacitancia  $C$ , la corriente capacitiva está fuera de fase con el potencial alternado en el condensador. En un condensador en el que ocurre la polarización dipolar por parte del dieléctrico, la corriente adquiere una componente en fase con el potencial, determinada por la ley de Ohm  $R=V/i$ , esta corriente óhmica o corriente de pérdida es la causa de la disipación de la energía del campo en calor, como ocurre con una resistencia en un circuito.

Así, el ángulo que se forma entre el vector de la corriente total y el de la corriente de carga:



Gráfica 1 Capacitor conteniendo un dieléctrico con pérdidas ref. 22

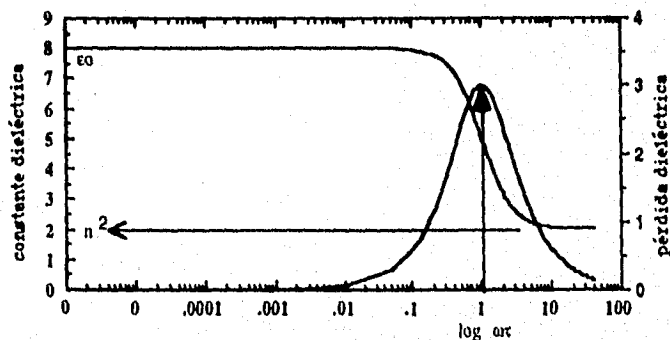
donde  $\epsilon'$  es la constante dieléctrica medida en el condensador,  $\epsilon''$  es el llamado factor de pérdida o pérdida dieléctrica y la relación de  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$ , puede verse en la gráfica 1 que se establece la  $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$  que se conoce como el factor de potencia. Se puede entonces definir una constante dieléctrica compleja:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \dots (22)$$

Debye desarrolló expresiones para estas dos cantidades relacionadas con la polarización:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \epsilon'' = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \dots (23)$$

donde se puede que ver  $\epsilon''$  se aproxima a cero para grandes valores de  $\omega \tau$  y tiene su máximo en  $\omega \tau = 1$ , mientras que  $\epsilon'$  tiene su máximo en el valor a frecuencia cero (Gráfica 2).



Gráfica 2 Comportamiento típico de las ecuaciones de Debye ref. 23

Muchos líquidos siguen este comportamiento aproximadamente. Debye basó su modelo de polarización con base en que ésta decae exponencialmente:

$$f(t) = e^{-t/\tau} \dots (24)$$

donde  $\tau$  es el tiempo de relajación, que en términos moleculares significa que es el tiempo en el cual 2/3 de los dipolos regresan a su estado inicial debido a los movimientos térmicos. Hay que notar que cuando el factor de pérdida es máximo en  $\omega\tau=1$  se obtiene:

$$\lambda_{\max} = 2\pi c\tau \dots (25)$$

La  $\lambda_{\max}$  es llamada la longitud de onda crítica y es característica de cada sustancia. Debye también obtuvo una expresión para el tiempo de relajación considerando una molécula polar, esférica de radio  $a$ , moviéndose en un fluido viscoso continuo que posee un coeficiente de fricción interno<sup>15</sup>  $\eta$ :

$$\tau = \frac{4\pi a^3 \eta}{kT} \dots (26)$$

Debye con estas relaciones demostró que una molécula con un momento dipolar permanente tiende a alinearse en la presencia de un campo eléctrico. Debye también obtuvo que al aplicar este campo de forma alternada, el dipolo de la molécula intentaría seguir orientándose en la dirección del campo; sin embargo existe un retardo en la polarización dieléctrica, que Debye denominó relajación, y que es debido a la masa de la molécula.

La absorción de energía depende de dos factores: La frecuencia del campo y el tiempo de relajación. En un campo eléctrico de baja frecuencia, el tiempo que toma el cambio de dirección es más pequeño que el tiempo de respuesta del dipolo para orientarse, por lo que el dipolo no rota; se dice entonces que la polarización está fuera de fase con el campo. Por otro lado, cuando el tiempo que tarda en cambiar de dirección el campo es más grande que el tiempo en que tarda en rotar la molécula, los dipolos rotan y entran en fase con el campo. Algo de la energía debe ser transferida cada vez que un dipolo es alineado y desalineado. Debye no explicó con claridad cómo es que se lleva a cabo esta transferencia de energía, de las microondas a las moléculas, pero puso énfasis en que la rotación del dipolo y naturalmente de



la molécula era impedido por una resistencia intrínseca del medio, y por lo tanto el campo debería dar una cantidad adicional de energía para vencer a esa resistencia y después esta energía va hacia el movimiento aleatorio de las moléculas vecinas, lo que incrementa la temperatura. Exactamente cómo es que se experimenta esta viscosidad microscópica no fue explicado por Debye: "Se puede suponer que inicialmente la molécula está brevemente en un estado de equilibrio con las fuerzas eléctricas de los alrededores (moléculas vecinas), si la molécula es sacada de su estado de equilibrio (rota) todo el sistema tenderá a restablecer nuevamente el equilibrio incrementando la energía de su movimiento aleatorio".

Resulta conveniente en esta parte de la tesis hacer hincapié en el significado de la constante y pérdida dieléctrica con un enfoque hacia las microondas. La mayoría de los autores coinciden en definir a la constante dieléctrica como una medida de la habilidad de una sustancia para almacenar energía y a la pérdida dieléctrica como la eficiencia con la cual la energía electromagnética puede ser convertida en calor y la  $\tan\delta$ , que representa la habilidad de un material para convertir la energía electromagnética en calor; a frecuencia y temperatura dada. Así, sustancias con grandes  $\tan\delta$  incrementarán su temperatura más rápida y eficientemente que otras con un bajo valor del factor de potencia. La propiedad de absorber energía entonces es determinada por el factor de potencia. Los plásticos y algunos vidrios poseen bajos  $\tan\delta$ , lo cual los hace transparentes a las microondas y la energía es directamente transferida a la sustancia (Figura 11).

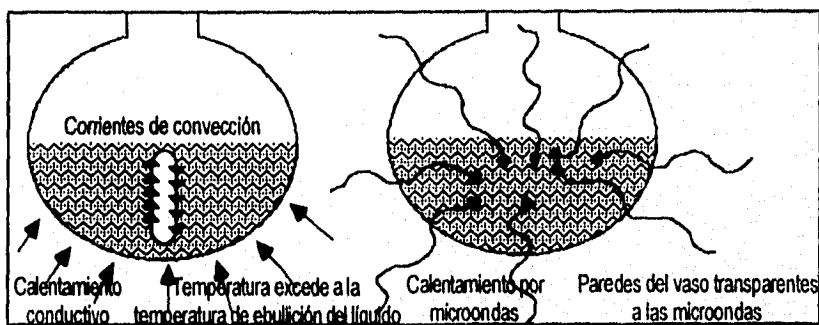


figura 11 Esquema del calentamiento convencional y por microondas ref. 1

Debido al limitado número de sustancias que verifican las ecuaciones de Debye, además de que se ha encontrado que no existe un solo tiempo de relajación; sino una distribución de tiempos de relajación y si no se considera una molécula esférica (como lo son la mayoría), por ejemplo una molécula elipsoidal con tres semiejes deberá tener tres tiempos de relajación. Varios autores han intentado dar una expresión para la distribución de tiempos de relajación, con base en una distribución de tiempos de relajación continua de una forma general desarrollada por Wagner<sup>16</sup> y suponiendo que el tiempo de relajación decae en forma logarítmica:

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_{\infty} + (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \int_{\tau=0}^{\infty} \frac{G(\ln \tau) d \ln \tau}{1 + i \omega \tau} \dots (27) \quad \int_{\tau=0}^{\infty} G(\ln \tau) d \ln \tau = 1$$

También se han propuesto ecuaciones, la mayoría de ellas empíricas, para describir a la constante dieléctrica:

Cole y Cole<sup>16</sup> propusieron la siguiente ecuación:

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + (i \omega \tau_0)^{1-\alpha}} \dots (28)$$

donde  $\tau_0$  es el tiempo de relajación más probable y  $\alpha$  es una constante empírica entre 0 y 1. Se ve que cuando  $\alpha=0$  la ec. 28 se reduce a la ecuación de Debye.

Cole y Davidson<sup>16</sup> obtuvieron:

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})}{(1 + i \omega \tau_0)^{\beta}} \dots (29)$$

donde  $\beta$  es una constante empírica entre 0 y 1. Si  $\beta=1$  la ecuación se reduce a la expresión de Debye.

Havriliak y Negami<sup>16</sup>, modificando las dos anteriores ecuaciones, desarrollaron una ecuación que ha resultado ser aplicable a sistemas poliméricos:

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon - \epsilon_{\infty})}{\{1 + (\omega\tau_0)^{1-\alpha}\}^{\beta}} \dots (30)$$

Fuoss y Kirkwood<sup>16</sup> expresaron una modificación de la ecuación de Debye:

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon - \epsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + (\omega\tau_0)^2} = \epsilon_m \cdot \text{Sech} \ln \omega\tau \dots (31)$$

Jonscher<sup>16</sup> obtuvo una ecuación empírica:

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \frac{A}{(\omega/\omega_1)^{-m} + (\omega/\omega_2)^{1-n}} \quad 0 < m \leq 1 \quad 0 \leq n < 1 \dots (32)$$

donde  $\omega_1$ ,  $m$  y  $\omega_2$ ,  $n$  son característicos al comportamiento de cada sustancia a bajas y altas frecuencias respectivamente.

Existen otras funciones de distribución de tiempos de relajación  $[G(\ln\tau)]$  que después pueden ser sustituidas en la ecuación 27. Una clásica distribución es una de tipo gaussiana:

$$G(\ln\tau) = \frac{a}{\sqrt{\pi}} \exp - a^2 \ln(\tau/\tau_0)^2 = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp - \ln(\tau/\tau_0)^2 / 2\sigma^2 \dots (33)$$

Kirkwood y Fuoss<sup>16</sup> desarrollaron una ecuación para sistemas poliméricos binarios:

$$G(\ln\tau) = \frac{1}{2\text{Cosh}(\ln(\tau/\tau_0)) + 2} \dots (34)$$

Fröhlich<sup>16</sup> desarrolló otra expresión mucho más compleja:

$$G(\ln\tau) = \frac{1}{\ln(\tau_1/\tau_2)} \quad \tau_2 < \tau < \tau_1 \quad \dots (35)$$

$$G(\ln\tau) = 0 \quad \tau < \tau_2 \quad 0 > \tau > \tau_1$$

Y finalmente Matsumoto y Higasi<sup>16</sup>:

$$G(\ln\tau) = \frac{1}{A} t^p \quad \tau_2 < \tau < \tau_1 \quad p \neq 0 \quad \dots (36)$$

$$G(\ln\tau) = 0 \quad \text{para } \tau < \tau_1 \quad \tau > \tau_2$$

Todas las ecuaciones anteriores han tratado de describir el comportamiento dieléctrico de muchas sustancias polares, no polares, polímeros, etcétera. Se ha obtenido relativo éxito al aplicar cada una de las ecuaciones a sistemas muy concretos. Lo importante es que todas ellas son generalizaciones de la ecuación primigenia desarrollada por el eminente físico alemán Peter J. Debye, por lo que el sentido físico es el mismo y no da nuevas perspectivas moleculares del proceso de polarización.

El calentamiento desde un punto de vista molecular no ha sido explicado con claridad; pero se han hecho intentos por modelar el incremento de temperatura en el tiempo por lo que se ha propuesto una expresión del perfil de calentamiento<sup>2,20,24,25,26,27</sup>:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{k'\epsilon''fE_0^2}{\rho C_p} \dots (37)$$

donde  $f$  es la frecuencia en Hz,  $E_0$  es la intensidad del campo eléctrico en V/cm,  $k'$  es una constante para tener las unidades adecuadas,  $\rho$  es la densidad g/cm<sup>3</sup> y  $C_p$  es la capacidad calorífica en Cal/g°. Esta ecuación, válida para sólidos y líquidos, es muy compleja de resolver debido a que las propiedades físicas del líquido o sólido son dependientes todas de la temperatura y la pérdida dieléctrica, además de la frecuencia, haciendo el análisis del calentamiento por microondas muy difícil. Además existe alguna confusión en el origen de la ecuación, lo cual espero quede aclarado en el apéndice A. En un intento de realizar un análisis se pueden aproximar las diferenciales a incrementos:

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{k'\epsilon''fE_0^2}{\rho C_p} \dots (38)$$

Y con esto, experimentalmente determinar los incrementos de temperatura en el tiempo por el calentamiento con microondas e intentar analizar la ecuación 38.

## 1.4 REACCIONES QUIMICAS MEDIANTE MICROONDAS

Las más recientes investigaciones con microondas, del tipo de las utilizadas por los hornos domésticos, para comprender si hay algún mecanismo subyacente del calentamiento, han sido en la síntesis de diversos compuestos. La síntesis de compuestos inorgánicos en su rama de coordinación<sup>2</sup> y organometálica<sup>2</sup> ha empezado; pero aún lentamente. No así en la síntesis orgánica, donde los avances son muy significativos en el discernimiento de la naturaleza de la interacción de las microondas con la materia. Gedye<sup>28</sup> fue de los primeros investigadores en sustituir el calentamiento convencional por las microondas. Encontró que la rapidez de calentamiento de algunas reacciones aumentó hasta 250 veces. Ciguere<sup>29</sup> encontró que los disolventes con las más altas constantes dieléctricas se calientan más rápido que los disolventes de bajas constantes. Además, se obtienen mejores resultados sintéticos. El mismo autor<sup>30</sup> llevó a cabo reacciones de tipo Diels-Alder, produciéndose alguna selectividad, atribuyéndola a la inestabilidad cinética de algún intermediario debido a las altas temperaturas alcanzadas. Gedye<sup>31,32</sup> reportó incrementos en la rapidez de calentamiento de varias reacciones por microondas, desde 24 hasta **1240** veces más rápido que la forma convencional de calentamiento y de forma general es posible optimizar una reacción para obtener un incremento hasta 200 veces superior. También sugirió que el incremento en la rapidez es resultado del incremento de la presión y temperatura, y no por un efecto especial de las microondas. Sun<sup>33</sup>, por el contrario, encontró que la hidrólisis del ATP por microondas registra un incremento en la rapidez de reacción de 24 veces, atribuyendo esto a un efecto de las microondas por algún debilitamiento de enlaces debido a la absorción de las microondas. Alloum<sup>34</sup> activó reacciones en medios secos (dry media), encontró altos rendimientos y una más rápida obtención del producto. Cabe hacer notar que en este tipo de reacciones no hay altas presiones. Gutierrez<sup>35</sup> y Bram<sup>36</sup> llevaron a cabo reacciones también en medios secos encontrando un incremento desde 60 hasta 300 veces en la rapidez de la reacción, con rendimientos similares o más altos comparados con el método convencional.

Este tipo de reacciones son llevadas a cabo sobre un soporte sólido, por lo general alúmina, en ausencia de cualquier disolvente. Dentro del mecanismo de la reacción parece estar involucrada la formación de iones, lo que explicaría, de forma parcial el notable incremento. Al igual que Gedye<sup>31</sup>, Jahngen<sup>37</sup> en un cuidadoso estudio de la hidrólisis realizada por Sun<sup>33</sup> encontró que la rapidez de reacción no aumenta debido a un efecto intrínseco de las microondas; sino a un efecto de las temperaturas y presiones alcanzadas. Gedye<sup>38</sup> y Pollington<sup>41</sup> llegaron a las mismas conclusiones que Janhgen para otra serie de reacciones. Pero es interesante notar que intentaron escalar algunas síntesis obteniendo buenos resultados desde el punto de vista sintético. Un refinamiento del método de Gedye<sup>38</sup> lo proveyó Chen<sup>39</sup> mediante la síntesis de varios compuestos en flujo continuo por microondas. Berlan<sup>40</sup> propuso que el incremento de una reacción llevada por microondas puede ser debido a la modificación del  $\Delta G$ , debido a una teoría de puntos calientes<sup>41</sup>, sosteniendo que en el seno del líquido hay zonas más calientes que otras que activan a la reacción química u originan calentamientos irregulares. Bari<sup>42</sup> encontró, al contrario de lo obtenido por Berlan y Gedye, que una reacción se favorece por el uso de disolventes de alto punto de ebullición y grandes momentos dipolares. También se han encontrado incrementos en reacciones de polimerización. Palacios<sup>43,44</sup> incrementó hasta 10 veces una reacción de co-polimerización sin encontrar cambios en las propiedades físicas en la microestructura del producto polimérico, lo que sugiere ningún efecto especial de las microondas. Se puede inferir de todos estos resultados que se requiere más investigación para poder afirmar que existe activación por parte de las microondas, o que es un proceso activado por las altas presiones y temperaturas generadas por el sobrecalentamiento del disolvente en los recipientes cerrados donde se lleva a cabo la reacción, o bien si se trata de un proceso cooperativo.

### 1.3 COMPORTAMIENTO DIELECTRICO DEL AGUA

Sin duda los estudios acerca del comportamiento del agua bajo el efecto de un campo eléctrico, que se conocen como estudios dieléctricos, son los más ampliamente realizados, empezando por los estudios de Debye<sup>14</sup>.

La mayoría de las investigaciones muestran que las gráficas Cole-Cole, gráficas de  $\epsilon''$  ante  $\epsilon'$ , tienen un coeficiente de distribución muy bajo a diversas temperaturas. Por lo tanto una ausencia de una distribución de tiempos de relajación indica que el mecanismo de rotación es único y de una sola especie, y en conjunción con la conocida asociación del agua por enlaces de hidrógeno (Pimentel<sup>45</sup>) hace poco probable un mecanismo simple, lo que ha causado una cascada de teorías en busca de la explicación de esta elusiva molécula. Hace 50 años Bernal y Fowler<sup>8</sup> propusieron que el agua forma una red que está hecha a base de enlaces de hidrógeno. Con el efecto de la temperatura la red se distorsiona o se dobla, más que romperse por los enlaces de hidrógeno. Basado en este modelo se ha propuesto que la polarización ocurre por una distorsión de la red sin rompimiento de enlaces de hidrógeno. Se ha sugerido que la polarización puede ser originada por el salto de un protón, del oxígeno al que está covalentemente unido, al oxígeno por el cual está unido por un puente de hidrógeno de la molécula polimérica o la estructura cuasicristalina, el cambio empieza de O-H...O a O...H-O. Hay evidencia de que el proceso es viable en el hielo; pero en el agua líquida es menos probable<sup>8</sup>. Más tarde, Hasted<sup>46</sup> propuso un modelo en el cual existen cuatro moléculas de agua enlazadas (esto quiere decir una molécula unida a otras cuatro mediante enlaces de hidrógeno). Para orientarse, este microcluster requiere el rompimiento de tres enlaces de hidrógeno. Una molécula triplemente enlazada, una molécula enlazada a tres vecinas, requiere para la orientación el rompimiento de dos enlaces de hidrógeno y una molécula doblemente enlazada requiere el rompimiento de un enlace de hidrógeno y las moléculas formando un enlace de hidrógeno y ninguno son libres de rotar sin rompimiento alguno. Suponiendo que todos los tipos de complejos están presentes, la rotación de multímeros con 3

y 4 enlaces de hidrógeno es un proceso de alta energía por lo que no deberá contribuir a la relajación. Presumiblemente, las moléculas doblemente enlazadas son las responsables del principal proceso de relajación. Las moléculas con un enlace de hidrógeno y ninguno podrían contribuir a los procesos de muy alta frecuencia. Esto explica el pequeño coeficiente de dispersión encontrado en posteriores investigaciones. Un refinamiento de la teoría propuesta por Hasted y Sheppard<sup>47</sup>, independientemente, expone que existen dos tipos de moléculas doblemente enlazadas: Las enlazadas asimétricamente y las simétricas. Los autores expusieron que una molécula asimétrica puede girar más fácilmente que una simétrica.

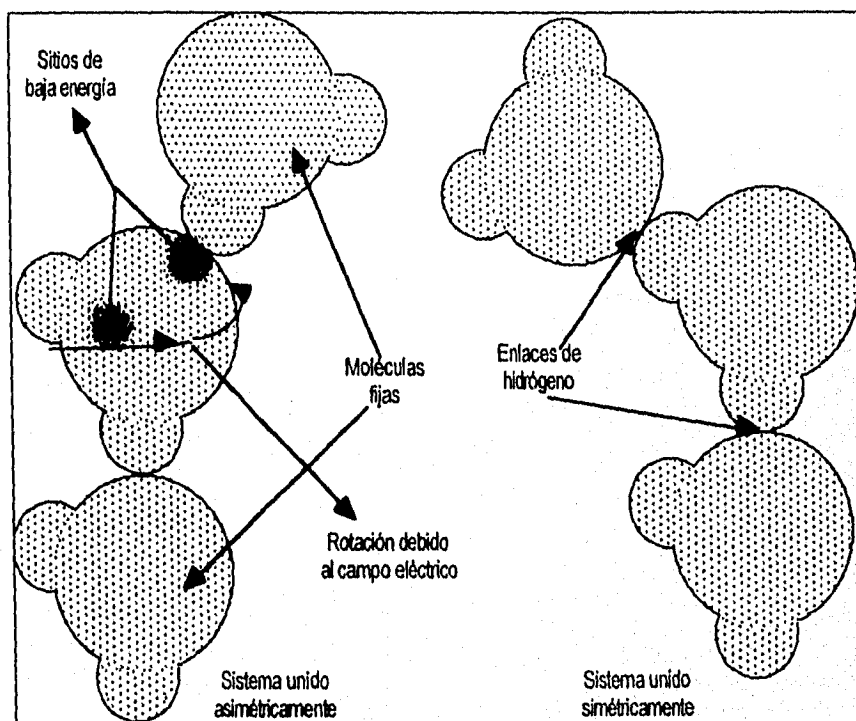


Figura 12 Esquema de dos moléculas doblemente enlazadas asimétrica y simétricamente ref. 65

En el sistema asimétrico existen dos centros de energía potencial mínima en el átomo de oxígeno y puede ser posible para un hidrógeno saltar de uno a otro con una menor barrera de



rotación de lo que debería ocurrir si la orientación toma lugar por la remoción de un hidrógeno de una molécula de agua y ser remplazada por otra (Figura 12). Estas dos especies son consistentes con la dispersión encontrada.

Para el agua se ha encontrado que el factor  $g$ , es dependiente de la temperatura por ejemplo, a  $0^{\circ}\text{C}$   $g=2.75$  y a  $83^{\circ}\text{C}$   $g=2.49$ <sup>16</sup>, lo que indica una mediana interacción entre las moléculas del líquido y no demasiados cambios en la estructura, del agua, cualquiera que ésta sea.

Basados en la teoría desarrollada por Anderson<sup>48</sup>, quien propuso que las moléculas de agua pueden estar en un estado 1 o un estado 2, enlazadas o no enlazadas, además de introducir la probabilidad de estar en un estado o en otro y en el modelo estructural de Hasted. Varios autores<sup>49,50,51,52,53,64</sup> propusieron una teoría explicando de forma exitosa otros comportamientos dinámicos del agua como la viscosidad o la autodifusión y, por supuesto, la misma relajación.

Investigaciones hechas, por Ohtomo<sup>54,55</sup> en difracción de neutrones asigna una estructura de pentámeros (Figura 13) que decrecen con el incremento de la temperatura desde un 100% de estas estructuras a  $15^{\circ}\text{C}$ , a 55% a  $95^{\circ}\text{C}$ . Jorgensen<sup>56</sup> obtuvo resultados similares en un estudio de simulación, propone a  $25^{\circ}\text{C}$ , que una molécula de agua puede formar de uno a cinco enlaces de hidrógeno en la siguiente proporción: 2, 11, 36, 50 y 2 por ciento respectivamente y no obtuvo moléculas libres.

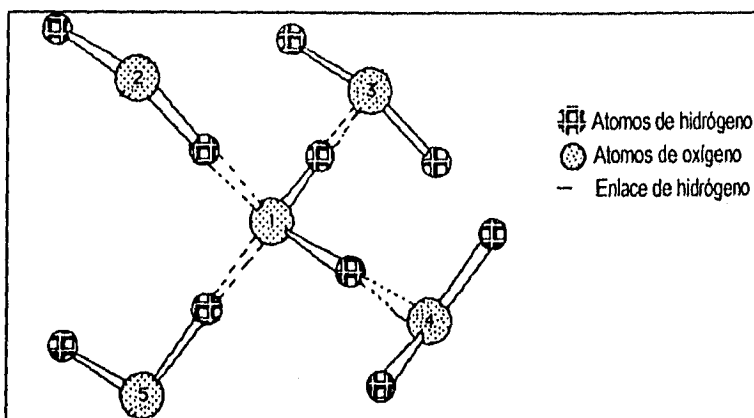


Figura 13 Esquema representativo de la estructura líquida local del agua ref. 54

Existen otros resultados controversiales: van Kalleveen<sup>57</sup> encontró un comportamiento tipo Debye para el agua, Sheppard<sup>58</sup>, una dispersión más allá del error experimental, lo que indica alguna distribución del tiempo de relajación, mientras que Kaatz<sup>59</sup> tomó un  $\alpha=0$  (sin dispersión) para sus cálculos dieléctricos obteniendo resultados excelentes. Buckmaster<sup>60</sup> encontró que los resultados dieléctricos a altas frecuencias están de acuerdo con la estructura tetraédrica propuesta. Las últimas investigaciones han demostrado un segundo proceso de dispersión a muy altas frecuencias.<sup>61</sup> Lo más curioso en el comportamiento del agua es que obedezca a un comportamiento tipo Debye, un modelo muy simple. Se ha llegado a proponer<sup>62,63</sup> que el comportamiento Debye del agua es puramente coincidental como consecuencia de la cancelación de errores, lo cual hace dar buenos resultados.

Lo más importante es la estructura obtenida para la principal relajación debida a Hasted que ha sido recientemente encontrada por Goldman<sup>63</sup> independientemente y demuestra ser una estructura importante en el líquido. Finalmente, se ha propuesto que la polarización del agua es un proceso de tipo anisotrópico; es decir que son tomadas las rotaciones internas de la molécula o el cluster, más que un proceso isotrópico<sup>62,64</sup>.

## 1.6 COMPORTAMIENTO DIELECTRICO DE ALCOHOLES ALIFATICOS

Las primeras investigaciones en el comportamiento dieléctrico<sup>8</sup>, y referencias dentro, de los alcoholes fueron hechas por Mizushima, mostrando un comportamiento tipo Debye sobre un amplio intervalo de temperatura. Grand y Abadie midieron el n-propanol en la región de centímetros mostrando una aparente distribución de tiempos de relajación. Luthi señaló dos regiones de dispersión para soluciones diluidas de n-butanol y n-pentanol. Atribuyendo una dispersión debida a la orientación de moléculas sencillas; mientras que la segunda, en las cercanías de 1 metro, fue atribuida a la relajación de moléculas polares dentro de un cluster. Dalbert, Magat, y Surdut obtuvieron las curvas de la constante y pérdida dieléctrica para el metanol a 20°C, mostrando un comportamiento tipo Debye, con una pequeña desviación en la curva de la pérdida dieléctrica, mientras que el etanol, n-propanol y n-butanol a 20°C estuvieron de acuerdo con los cálculos tipo Debye. Para el n-octanol los mismos investigadores encontraron 3 regiones de dispersión. La dispersión en las cercanías de los 10 cm fue atribuida a la orientación de la molécula alrededor de su eje mayor; mientras que en la vecindad de los 4 metros la asociaron con la orientación de un eje menor de la molécula. Las regiones de dispersión encontradas también han sugerido que la asociación de los alcoholes resultando en la formación de complejos, todos de un tamaño en equilibrio con especies monoméricas, da lugar a las regiones de dispersión. Los mismos autores sugirieron que la principal región de dispersión era atribuida a la longitud de vida de los complejos formados. Lo cual implica que solamente estas moléculas contribuyen a la orientación dipolar. Häfelin midió la constante dieléctrica en la región de 9 cm a 300 m y encontró alguna dispersión, atribuyéndola a la rotación de la molécula entera y a la rotación del grupo -CH<sub>2</sub>OH. Fischer encontró casos similares de rotación del grupo -CH<sub>2</sub>OH, mientras que Potapenko y Keutner concluyeron que era el grupo hidroxilo el responsable de la rotación dipolar. Davidson y Cole midieron el n-propanol en regiones de audio y radiofrecuencias encontrando que la orientación

envolvía una unidad sencilla más que la de un polímero con una variedad de modos de orientación.

La polarización en los alcoholes varía de forma anómala. La polarización se incrementa con la temperatura para el etanol en un amplio intervalo. Para el n-butanol primero se incrementa, llega a ser prácticamente constante y finalmente decrece con el incremento de la temperatura, mientras que para el n-octanol decrece con el incremento de la temperatura<sup>8</sup>.

La rotación de alcoholes ha sido ampliamente estudiada y se ha encontrado que aun en alcoholes sólidos<sup>66</sup> la rotación toma lugar. Le Fèvre<sup>67</sup> en un estudio sobre la polarización aparente y momentos dipolares aparentes, sugirió que las estructuras del metanol al n-pentanol no forman cadenas lineales; sino que incluyen formas cíclicas o formas helicoidales y a partir del n-hexanol propusieron una configuración de zig-zag en la cual cada monómero está uno detrás de otro. Sagal<sup>68</sup> estudió la relajación dieléctrica de etanol y n-butanol encontrando un proceso tipo Debye, mostró alguna dispersión a altas frecuencias y propuso un mecanismo de rotación que denominó de "switch". La rotación de la molécula deberá implicar el rompimiento de un enlace de hidrógeno, el rompimiento se verá favorecido por la aproximación de otra molécula con su átomo de oxígeno orientado favorablemente para el "cambio" del enlace de hidrógeno. La presencia de este átomo de oxígeno baja la barrera de energía del rompimiento del enlace de hidrógeno.

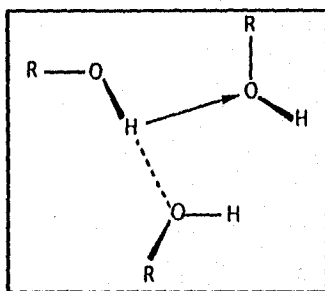


Figura 14 Configuración para el cambio del enlace de hidrógeno ref. 67

Brot<sup>69</sup> encontró tres regiones de dispersión explicando las dispersiones de la siguiente forma: Polímeros lineales de longitud variable coexistiendo en equilibrio con monómeros, el rompimiento de un enlace de hidrógeno del polímero hace posible la orientación del dipolo liberado, una segunda dispersión deberá provenir de la orientación de pequeños dipolos O-C dentro del polímero sin el rompimiento de algún enlace de hidrógeno y probablemente del polímero como un todo y una tercera región fue interpretada como el resultado de la orientación de moléculas, que en un instante dado están ya sea libres o en la posición terminal del polímero. Dannhauser<sup>70</sup> en un estudio dieléctrico de varios alcoholes, con base en el cálculo e interpretación del factor de correlación  $g$ , y basado en que los alcoholes se asocian en cadenas lineales mediante enlaces de hidrógeno, propuso tres regiones de dispersión, y la variación de  $g$  con la temperatura la asoció a la depolimerización de las cadenas lineales con el incremento de la temperatura. En 1965 Smyth<sup>71,81</sup> encontró tres regiones de dispersión para alcoholes primarios atribuyendo la principal región de dispersión, al igual que Brot<sup>69</sup>, al rompimiento de enlaces de hidrógeno en el polímero o agregado molecular, seguido por la rotación del monómero recién liberado; la segunda dispersión fue atribuida a la rotación de una molécula libre y la tercera región debida a la rotación del grupo -OH alrededor del enlace C-O. Dannhauser<sup>72</sup> en una serie de estudios dieléctricos de neoalcoholes afirmó que no es necesario considerar regiones estructuradas o cluster de moléculas asociadas para explicar un tiempo de relajación sencillo de esta serie de alcoholes. Anderson<sup>48,77,78</sup> basado en el modelo propuesto por Glarum<sup>73</sup> el cual implica que el proceso de relajación no es aleatorio; sino que la orientación de las moléculas es más probable inmediatamente después de que uno de los vecinos ha sido relajado, que en un tiempo arbitrario. Anderson encontró funciones de correlación adecuadas para describir el proceso de relajación. Dannhauser<sup>74,75</sup> estudió el comportamiento dieléctrico de octanoles isoméricos, encontró que la formación de cadenas es favorecida a bajas temperaturas y a altas temperaturas las moléculas que tienen el grupo -OH libre se encuentran como monómeros parcialmente libres; mientras que moléculas más impedidas forman anillos y para todos los casos encontró tres regiones de dispersión.

Johari<sup>76</sup> confirma los estudios con los isómeros de octanol y concluye que existe un equilibrio monómero-dímero siendo favorecidas las especies lineales a bajas temperaturas y los dímeros a altas temperaturas parecidas a la estructura de dimerización que ocurre en los ácidos carboxílicos<sup>8</sup>. Bordewijk<sup>79</sup>, contrariamente a lo planteado hasta el momento, en 1969 basado en lo propuesto por Brot<sup>69</sup> sugirió que la principal región de dispersión es responsabilidad de multímeros cíclicos que son retenidos durante la orientación dipolar y postuló a los responsables de esta orientación a tetrámeros cíclicos con un alto momento dipolar. Dannhauser<sup>80</sup> encontró que el n-propanol está asociado en cadenas lineales transientes y que el mecanismo de orientación es muy sensible a la naturaleza del grupo alquilo. En 1970. Dannhauser<sup>16</sup> sugirió un sistema como el propuesto por Brot<sup>69</sup>; aunque afirmando que el rompimiento del enlace de hidrógeno puede no ser el paso determinante en la relajación dieléctrica, debido a que el enlace de hidrógeno puede ser destruido y vuelto a formar mucho tiempo antes que la orientación ocurra, por lo que la probabilidad de que una molécula se reoriente dependerá no solamente del rompimiento de un enlace de hidrógeno; sino también de la naturaleza de los alrededores de la molécula. Un grado de cooperación entre las moléculas por lo tanto es necesario para la reorientación. Este grado de cooperación se incrementa con el incremento del tamaño y ramificación de la cadena hidrocarbonada. Fung<sup>62</sup> sugirió dos situaciones importantes: El éxito del modelo de Debye es coincidental; la ley de Stokes para la orientación de una esfera macroscópica en un medio continuo no puede ser aplicable a pequeñas moléculas, y la inadecuada consideración de que el agua y las pequeñas moléculas rotan como monómeros aislados conducen a estos dos errores a cancelarse mutuamente. Fung también consideró que las unidades que se orientan no son monómeros y que la relajación es el resultado de una reorientación intermolecular anisotrópica y la reorientación de un cluster como un todo. Minami<sup>82</sup> siguiendo el modelo de Dannhauser<sup>16</sup> propone que las moléculas en el alcohol están en un equilibrio de asociación que envuelve dímeros en anillos y multímeros lineales; cada multímero cambia de dirección su momento dipolar por sucesivas rotaciones de grupos hidroxilos individuales. Cuando todos

los grupos -OH rotan alrededor del eje O-C, el multímero cambia de dirección (Figura 15). Esta inversión es el principal mecanismo de reorientación dipolar; se origina en la molécula terminal y entonces se propaga de un extremo a otro de la cadena.

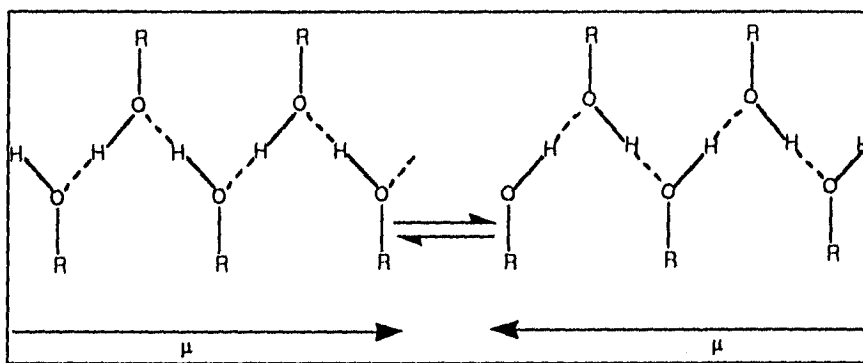


Figura 15 Cambio del momento dipolar del multímero lineal ref. 82

Salvetti<sup>83,84</sup>, basado en los modelos del agua propuestos por él, suponiendo que los alcoholes pueden formar a lo sumo tres enlaces de hidrógeno por molécula y basándose en los resultados de Jorgensen<sup>85</sup>, predice el comportamiento del metanol; el proceso a altas frecuencias puede ser visto como una orientación de monómeros y dímeros. Shinomiya<sup>86</sup> realizó un estudio sobre alcoholes isoméricos realizados anteriormente por Dannhauser explicando que para alcoholes menos impedidos conforme la temperatura decrece, los monómeros, que pueden ser cadenas de dímeros y trímeros, se transforman en cadenas lineales poliméricas. Mandal<sup>87</sup> comprobó el mecanismo de relajación propuesto por Sagal<sup>68</sup> y Higasi<sup>82</sup> encontrando ser adecuado para el principal proceso de relajación; aunque para alcoholes de mayor tamaño parece no ser adecuado debido a que no toma en cuenta las posibles torsiones que puede sufrir la cadena hidrocarbonada. Las últimas investigaciones hechas por Barthel<sup>61</sup> y Fawcett<sup>88</sup> deducen tres regiones de dispersión para alcoholes de bajo peso molecular de tipo Debye; asumiendo las regiones como sigue: La tercera región es provocada por el movimiento de escape de grupos -OH "libres" entre dos sitios aceptores y/o el rompimiento y reformación de un enlace de hidrógeno dado en un movimiento traslacional;

contrario a lo propuesto por Smyth<sup>71</sup> para esta región. La segunda región es compatible con la orientación de una molécula sencilla y debido a que existe una gran asociación en el líquido puro, las moléculas que contribuyen a dicho proceso son las moléculas al final de la cadena polimérica y la principal relajación envuelve un movimiento cooperativo entre las moléculas. Este tipo de fenómeno de cooperatividad es muy importante y además muy complejo. Las moléculas no pueden ser tratadas independientemente debido a las fuertes interacciones internas que ocurren; el estado de cualquier molécula depende del estado de todas las otras. El fenómeno se produce en muchos sistemas de forma explícita, tal como en el caso de las enzimas que al enlazarse con un primer sustrato, favorecen o facilitan el enlace de un segundo sustrato, como en el caso de la hemoglobina y el oxígeno. Una vez que una molécula de oxígeno está enlazada a la macromolécula, ésta sufre cambios estructurales que afectan la configuración de otros sitios de enlace incrementándose las propiedades de enlace de estos sitios. Otro proceso cooperativo es la transición líquido-sólido; cuando regiones de una fase se empiezan a formar en diferentes partes de la fase vieja, la presencia de una fase ordenada en una región favorece la formación de más dominios ordenados. La cooperación de las moléculas en un sistema baja la energía de un determinado proceso por lo que éste puede ser llevado más fácilmente desde un punto de vista energético.

Puede observarse que existen muchas formas de explicar el comportamiento dieléctrico de alcoholes y hasta el momento no se ha llegado a una completa teoría dieléctrica de los alcoholes.



# CAPITULO 2

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los reactivos utilizados en este trabajo se muestran en la tabla 1:

Tabla 1. Sustancias empleadas

Sustancia	*Pureza
agua	Agua desionizada y destilada**
metanol	Reactivo para análisis
etanol	Reactivo para análisis
1-propanol	Reactivo para HPLC
2-propanol	Reactivo para análisis
1-butanol	Reactivo para HPLC
1-pentanol	Reactivo para análisis
1-hexanol	Reactivo para análisis

\*Esta es la pureza informada por el fabricante.

\*\*fue proporcionada por el laboratorio de bioquímica de la facultad de Química de la UNAM.

El equipo utilizado fue un horno de microondas de tipo doméstico marca Portland, modelo DMR-141<sup>89</sup> con 9 potencias de salida. Las especificaciones completas se dan en la tabla 2.

Además el horno está equipado con un termómetro digital (termopar) que posee un intervalo de medida de 17°C a 93°C y una precisión<sup>89</sup> de  $\pm 2^\circ\text{C}$

Tabla 2. Características generales del horno de microondas utilizado

Especificaciones	Medidas	Potencia nominal	Potencia en Watts
Corriente	220 volts 50Hz	9	700
Consumo	1200 Watts	8	622
Potencia de microondas	de 78 a 700 Watts	7	544
Medidas exteriores	largo: 62cm alto:38.2cm fondo:45.65cm	6	467
Medidas interiores	largo: 39.4cm alto:23cm fondo:42.2cm	5	389
Peso	30 kg.	4	311
Reloj	digital electrónico	3	233
		2	156
		1	78

## **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

Para verificar la rapidez de respuesta del termómetro del horno, se realizó un experimento con las siguientes características: Se midió aproximadamente 1 litro de agua, se colocaron dos termómetros, uno digital y un termómetro de líquido, desafortunadamente de precisión desconocida, dentro de un matraz erlenmeyer de 1000 ml. Se programó el horno para alcanzar una temperatura de 80°C y se registró la temperatura de ambos termómetros cada 5.5°C tomando como base el termómetro digital.

## **OBTENCION DE LA POTENCIA Y RECIPIENTE ADECUADO**

Con el fin de optimizar el calentamiento de los alcoholes, se hizo necesario realizar los siguientes experimentos:

En primer lugar para elegir uno de dos recipientes, se colocó 1 litro de agua en un recipiente de vidrio pyrex y otra cantidad igual en un recipiente de polietileno. Por separado se colocaron los recipientes dentro del horno y éste se programó para alcanzar una temperatura de 80°C y se registró el tiempo necesario para elevar la temperatura en intervalos constantes de 5.5°C. Esto se realizó para cada experimento y para las 9 potencias del horno.

Para analizar la influencia del aislamiento del recipiente y encontrar la potencia idónea se realizaron una serie de 4 experimentos:

- 1.- Recipiente sin aislar y abierto.
- 2.- Recipiente sin aislar y cerrado.
- 3.- Recipiente aislado y abierto.
- 4.- Recipiente aislado y cerrado.

Cada experimento se realizó por triplicado para las nueve potencias del horno. El aislante consistió en una chaqueta de polipropileno expandido (unicel) En todos los experimentos se siguió la misma metodología: se midió 1 litro de agua colocándola en el recipiente de polietileno, colocándolo en la parte central del horno, se programó para alcanzar una temperatura de 82.22°C y simultáneamente se tomó el tiempo para incrementos de temperatura de 5.5°C desde el inicio del calentamiento.

Por último se evaluó la influencia de la posición del recipiente dentro del horno durante el calentamiento, se midió el calentamiento en 8 diferentes posiciones dentro del horno como se ve en la figura 16. La metodología seguida es la misma que en los experimentos ulteriores.

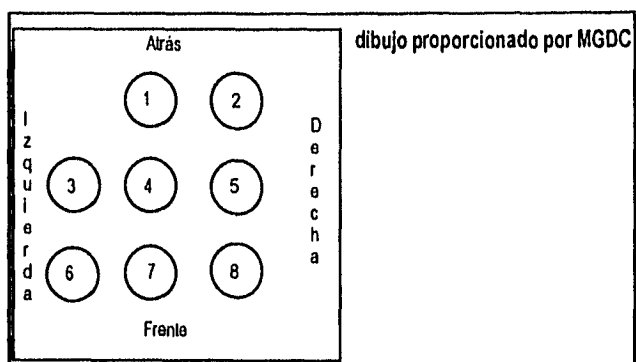


Figura 16 vista superior. Posiciones de calentamiento dentro del horno de microondas

## EXPERIMENTO DE EVALUACION DEL CAMPO ELECTRICO

Este experimento sólo consistió en realizar el calentamiento de 1 litro de agua bajo las siguientes condiciones: se colocó en el recipiente de plástico, el litro de agua, se situó en la parte central del horno (posición 4), se colocó el termómetro digital dentro del recipiente en su parte central y se procedió al calentamiento, programando el horno para alcanzar la temperatura de 82.22°C y se midió el tiempo de la forma ya señalada.

## CALENTAMIENTO DE LOS ALCOHOLES ALIFATICOS

Antes de iniciar el calentamiento de los alcoholes se realizaron una serie de pruebas comparativas con resultados del calentamiento de alcoholes publicados<sup>90,31</sup>.

Para el calentamiento se siguió la misma metodología que en el caso del agua destilada, con algunas modificaciones: Se midieron 900 ml de cada alcohol y se colocaron en el recipiente de polietileno en una atmósfera inerte de nitrógeno como se ve en la figura 17, la temperatura final se programó para alcanzar 15°C antes del punto de ebullición de cada alcohol. Cada experimento se realizó por cuadruplicado. En la figura 17 se muestra el diagrama de medición.

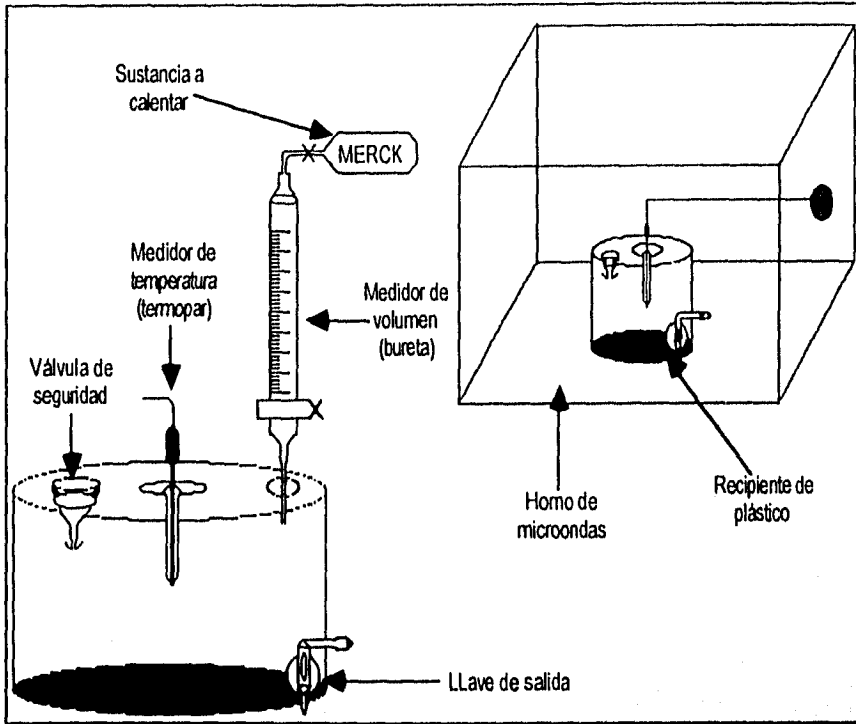


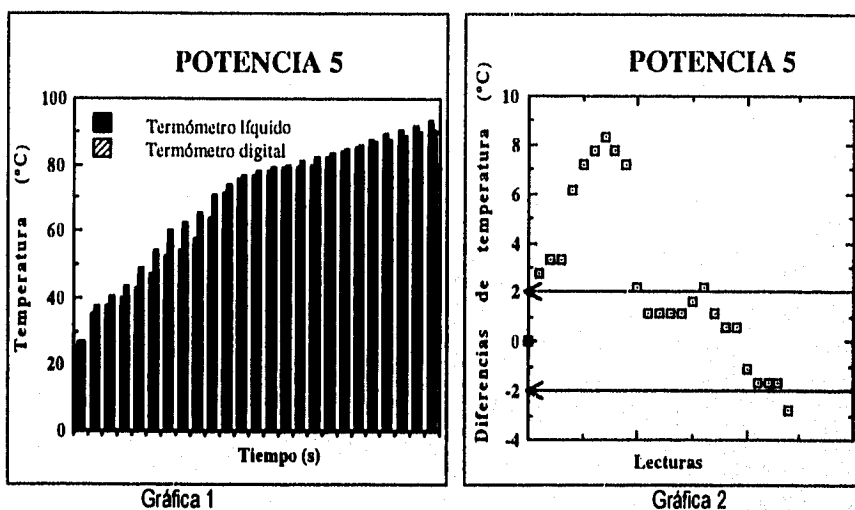
Figura 17 Recipiente, método de llenado y posición dentro del horno de microondas para el calentamiento de los alcoholes.

# CAPITULO 3

## RESULTADOS Y DISCUSION

Es conveniente, al inicio de esta discusión, aclarar que el uso de una cantidad tan grande de cada una de las sustancias, se seleccionó debido a que se ha demostrado<sup>1,92</sup> que a mayores volúmenes de sustancia la absorción de las microondas se lleva a cabo de forma más eficiente, por lo que se decidió utilizar la máxima cantidad posible de cada líquido, que varió entre 900 y 1000 ml.

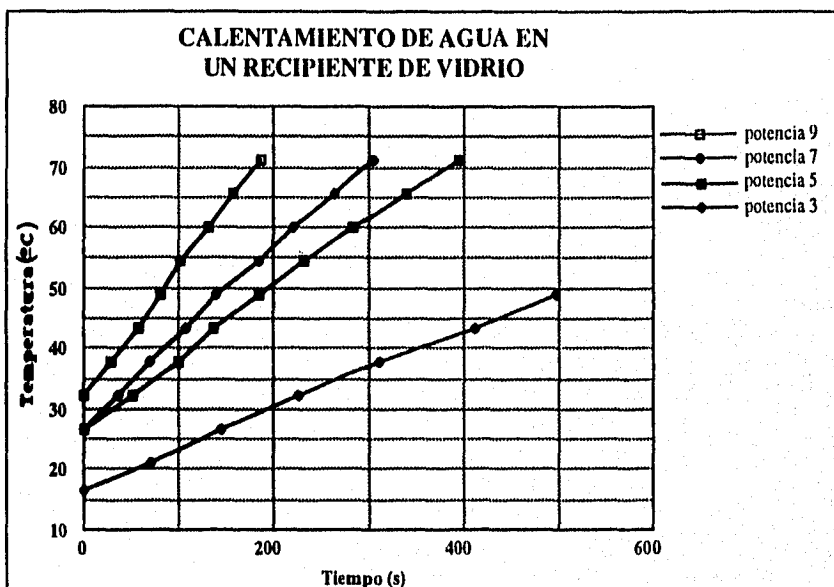
La respuesta de los termómetros durante el calentamiento es representada en las gráficas 1 y 2.



En los resultados mostrados en la gráfica 1 se compara la temperatura alcanzada por los dos termómetros utilizados, siendo las diferencias menores conforme la temperatura aumenta. La gráfica 2 muestra las diferencias de temperatura de los dos termómetros para el mismo experimento. De forma ideal esta diferencia debería ser de cero; pero la mayoría de los valores están dentro del intervalo de  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ . Esta es la precisión informada para el termómetro digital por el fabricante. Algunos datos no publicados sufren una mayor dispersión pero tienen una explicación: Errores experimentales de diseño tales como la posición de

alguno de los termómetros o movimiento de alguno de ellos durante el calentamiento. En general la dispersión de los datos, decrece conforme la potencia disminuye siendo esto más pronunciado a potencias inferiores a la potencia 5. Por lo tanto, se puede concluir que el uso de los dos termómetros es recomendable para potencias menores a la potencia 5. Se eligió el empleo del termómetro digital debido a la facilidad de efectuar la lectura de la temperatura durante el calentamiento.

La elección de un recipiente adecuado es importante debido a que se intentó analizar sólo el calentamiento de la sustancia y no el calentamiento del recipiente. La gráfica 3 muestra algunos datos experimentales obtenidos con este fin.



Gráfica 3

Todos los datos obtenidos siguieron un comportamiento aproximadamente lineal dentro de los parámetros experimentales, con coeficientes de correlación superiores a 0.99. Los datos de la pendiente son resumidos en la tabla 1.

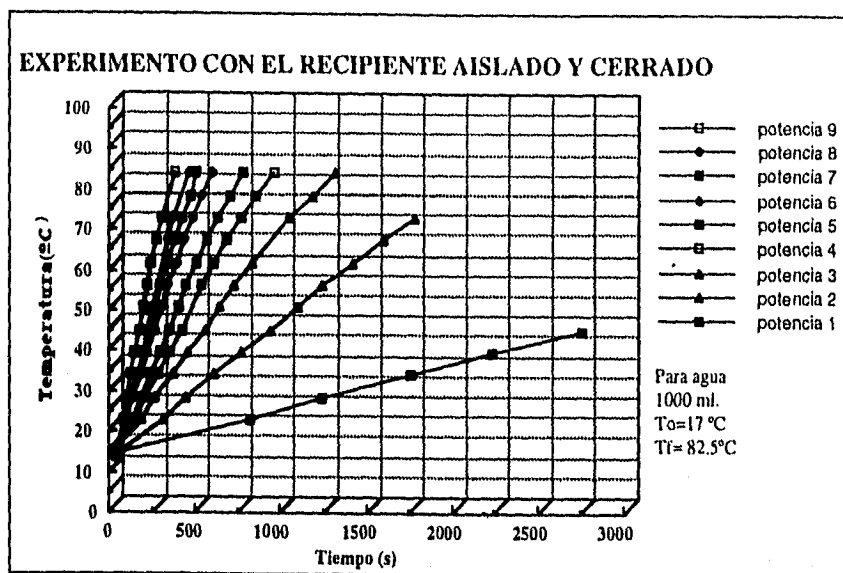


Tabla 1. Comparación de rapidez de calentamiento con diferentes recipientes.

Potencia	Rapidez, recipiente de vidrio °C/s	Rapidez, recipiente de plástico °C/s	Relación entre la rapidez de calentamiento
9	$21.3 \times 10^{-2}$	$17.9 \times 10^{-2}$	1.19
7	$14.5 \times 10^{-2}$	$12.7 \times 10^{-2}$	1.15
5	$11.4 \times 10^{-2}$	$8.8 \times 10^{-2}$	1.30
3	$6.5 \times 10^{-2}$	$3.7 \times 10^{-2}$	1.71

Los resultados muestran claramente un cambio en la rapidez de calentamiento (ver columna 4) debido en su mayor parte al tipo de material del recipiente y otro tanto a la forma del mismo, que se intentó tener bajo la misma forma para minimizar los errores. Los valores de  $\tan \delta$  a 3000MHz y 25°C para el vidrio pyrex y el polietileno son  $0.00106^{22}$  y  $0.00031^{22}$  respectivamente. Lo cual corrobora de forma cualitativa los resultados obtenidos. La mayor rapidez de calentamiento en el recipiente de vidrio puede ser explicada en virtud de que el vidrio disipa más energía como calor que el plástico. La energía es transferida a la sustancia por convección; manifestándose esto en la aparente mayor rapidez del calentamiento. Se concluye que debido a que el recipiente de plástico no presenta deformaciones o cambios con el incremento de la temperatura, presenta menor absorción por parte de las microondas y debido a su fácil manejo, se considera apropiado para efectuar el calentamiento de los siguientes experimentos.

Con los datos obtenidos del experimento acerca de la influencia del aislamiento se procedió en primer lugar a realizar las gráficas de temperatura ante el tiempo. Los datos para el experimento con el recipiente aislado y cerrado se muestran en la gráfica 4.



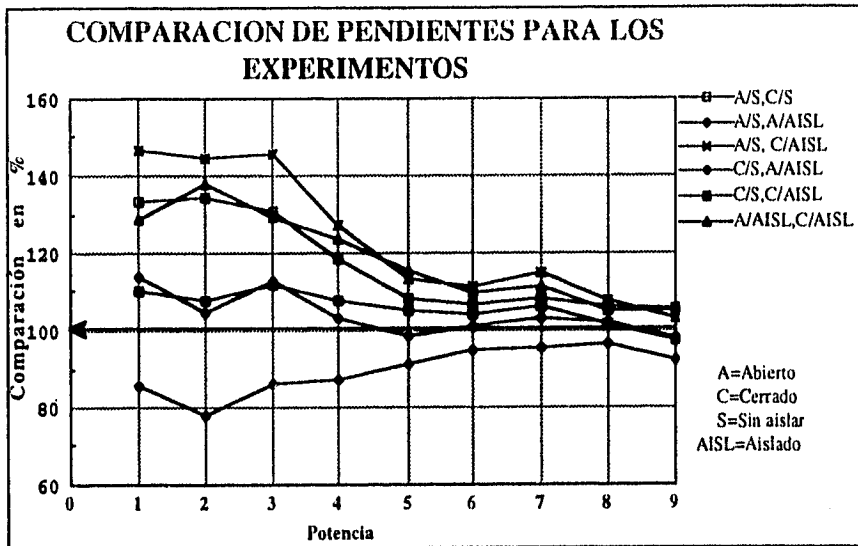
Gráfica 4

Los datos restantes siguen un comportamiento muy similar a lo obtenido con los datos mostrados en la gráfica 4. Los resultados completos con la pendiente obtenida por regresión lineal son mostrados en la tabla 2.

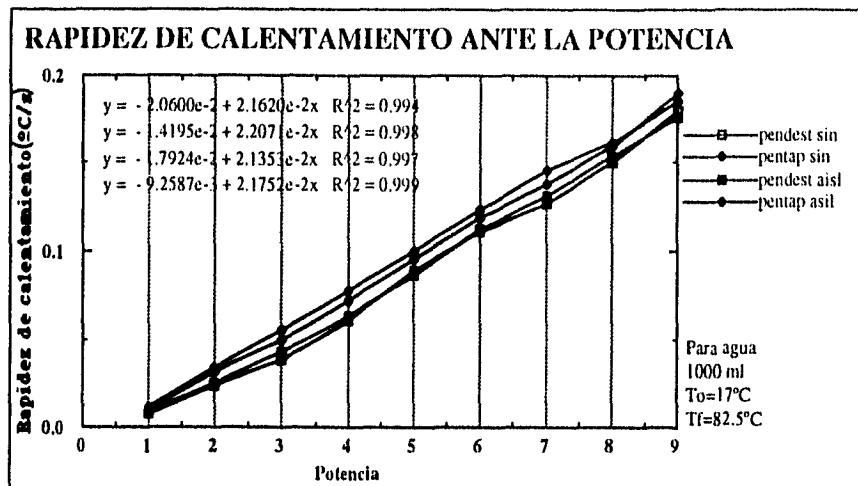
Tabla 2. Resultados en las diferentes condiciones experimentales con el recipiente de plástico

Potencia	Recipiente sin aislar y abierto $^\circ\text{C/s}$	Recipiente sin aislar y cerrado $^\circ\text{C/s}$	Recipiente aislado y abierto $^\circ\text{C/s}$	Recipiente aislado y cerrado $^\circ\text{C/s}$
9	$17.9 \times 10^{-2}$	$19.0 \times 10^{-2}$	$17.5 \times 10^{-2}$	$18.5 \times 10^{-2}$
8	$15.0 \times 10^{-2}$	$15.9 \times 10^{-2}$	$15.3 \times 10^{-2}$	$16.2 \times 10^{-2}$
7	$12.7 \times 10^{-2}$	$13.8 \times 10^{-2}$	$13.1 \times 10^{-2}$	$14.6 \times 10^{-2}$
6	$11.1 \times 10^{-2}$	$11.8 \times 10^{-2}$	$11.2 \times 10^{-2}$	$12.4 \times 10^{-2}$
5	$8.8 \times 10^{-2}$	$9.5 \times 10^{-2}$	$8.7 \times 10^{-2}$	$10.0 \times 10^{-2}$
4	$6.1 \times 10^{-2}$	$7.2 \times 10^{-2}$	$6.3 \times 10^{-2}$	$7.7 \times 10^{-2}$
3	$3.9 \times 10^{-2}$	$4.9 \times 10^{-2}$	$4.2 \times 10^{-2}$	$5.5 \times 10^{-2}$
2	$2.3 \times 10^{-2}$	$3.1 \times 10^{-2}$	$2.4 \times 10^{-2}$	$3.4 \times 10^{-2}$
1	$0.78 \times 10^{-2}$	$1.04 \times 10^{-2}$	$0.9 \times 10^{-2}$	$1.1 \times 10^{-2}$

La comparación de los resultados anteriores es visualizada de mejor forma en la gráfica 5.



La gráfica 5 muestra la comparación de resultados en las diferentes condiciones experimentales. El 100% representa que las diferencias entre las pendientes son nulas; mientras más se aleja del 100% indica una mayor diferencia entre los experimentos. Se puede ver de la tabla 2 y la gráfica 5, que las menores diferencias se dan cuando los recipientes están cerrados lo que indica que el factor principal es: el cerrar o no el recipiente y no si está aislado o no. Este importante hecho indica que las pérdidas de calor a través del recipiente no son importantes, probablemente debido a que las paredes del recipiente o mejor dicho el material con el que está hecho no se calienta. Las paredes permanecen frías, por lo que la única fuente de calor es la convección provocada por el líquido; es decir, que el recipiente sirve por sí mismo de aislante minimizando las funciones del recubrimiento de polipropileno expandido. También para potencias superiores a la 5, las diferencias no son mayores al 20% para todas las comparaciones; mientras que las menores diferencias se dan entre los recipientes tapado, y sin aislar y tapado y aislado siendo no superiores a un 10%. Otra gráfica de la cual se puede obtener información de interés es la gráfica 6.



Gráfica 6

Esta gráfica permite predecir la rapidez a cualquier potencia con cierta seguridad; cualquier elección sobre las condiciones experimentales seguirá un comportamiento lineal a diferentes potencias y empíricamente para los experimentos con los alcoholes alifáticos es posible obtener un comportamiento similar.

Por último, se calculó la cantidad de energía absorbida por unidad de tiempo, generalmente conocida como potencia absorbida o desarrollada, para lo cual se tomaron como base los cálculos hechos por diversos autores<sup>26,91</sup>. Estos toman el  $\Delta H$  de absorción y lo dividen entre el tiempo requerido por alcanzar la temperatura final. Haciendo algunas aproximaciones justificables a la ecuación 39:

$$\Delta H/\Delta t = mC_p \Delta T/\Delta t \dots (39)$$

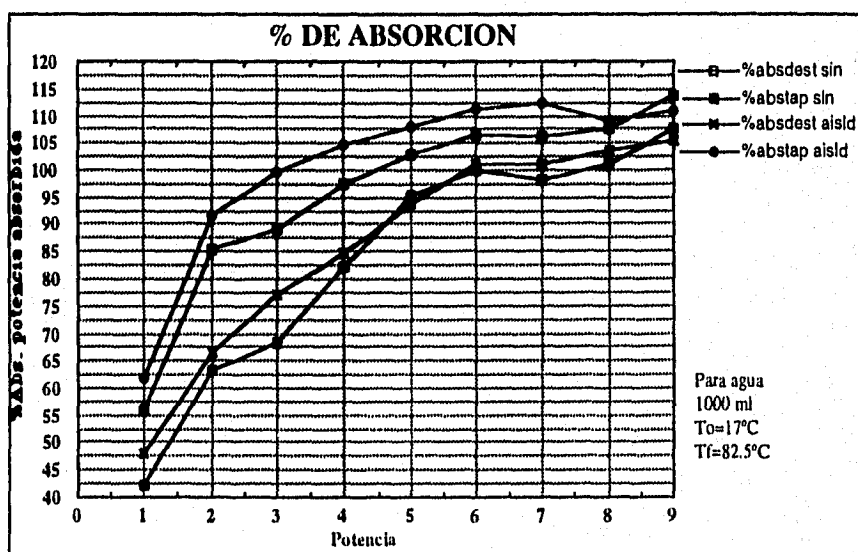
La rapidez de cambio fue tomada constante en el intervalo de temperatura estudiado debido a que las curvas obtenidas en todos los experimentos, tales como los mostrados en la gráfica 4, muestran un coeficiente de correlación muy bueno. La capacidad calorífica permanece estadísticamente constante en el intervalo de temperatura, para los alcoholes esto no resulta tan válido. La variación en éstos es mayor. La tabla 3 proporciona los valores para utilizar una ecuación empírica, así como una comparación con datos experimentales.

Se tomó como base nominal la potencia informada por el fabricante, cada potencia igual al 100%. La ecuación 39 forma la parte termodinámica de la ecuación de calentamiento propuesta en los antecedentes (Ecuación 38). Los resultados son colocados en la gráfica 7.

Tabla 3. Datos para la obtención de la capacidad calorífica con una ecuación empírica.

Sustancia	A	B	C	D	Cp exp. a 25°C Cal/g°C	Cp por ec. a 25°C Cal/g°C
agua					0.99955	-----
metanol	$1.0760 \times 10^5$	$3.806 \times 10^2$	$9.79 \times 10^{-1}$		0.60625	0.606095
etanol	$9.456 \times 10^4$	$-5.62 \times 10^1$	$-3.29 \times 10^{-1}$	$2.398 \times 10^{-3}$	0.581739130	0.582503
1-propanol	$1.3 \times 10^4$	$1.1130 \times 10^3$	$-4.158 \times 10^0$	$7.60 \times 10^{-3}$	0.561666666	0.57618
2-propanol	$4.664 \times 10^5$	$-4.108 \times 10^3$	$1.4506 \times 10^1$	$-1.412 \times 10^{-2}$	.601	0.624182
1-butanol	$8.93 \times 10^4$	$6.5290 \times 10^2$	$-3.78 \times 10^0$	$8.675 \times 10^{-3}$	0.571756756	0.57291
1-pentanol	$2.0120 \times 10^5$	$-6.5130 \times 10^2$	$2.275 \times 10^0$		0.565909090	0.568297
1-hexanol	$4.8466 \times 10^5$	$-2.7613 \times 10^3$	$6.5555 \times 10^0$		0.554901960	0.572005

$$\text{ecuación utilizada: } C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 = J/Kmol \text{ K, } T = K$$

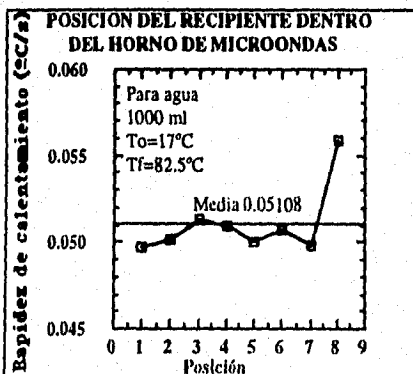


Gráfica 7

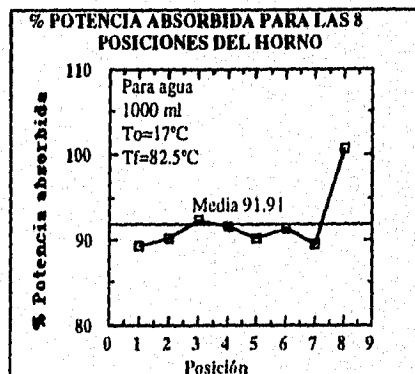
Los resultados sugieren que a las potencias 3 y 4, cuando el recipiente está tapado, se obtiene la mayor absorción. El incremento a más del 100% observado a potencias mayores de 5 y cuando los recipientes están cerrados se puede atribuir probablemente al sobrecalentamiento del agua debido a la evaporación del líquido sin la salida del vapor.

De todos los resultados anteriores se concluye que la mejor potencia para llevar a cabo los experimentos posteriores es la potencia 3. Esta muestra una absorción superior al 90%. No se observó algún sobrecalentamiento tanto del horno como de la sustancia, se prefirió mantener cerrado el recipiente aunque sin aislarlo, lo cual permite observar cualquier problema durante el calentamiento y las diferencias así vistas son de alrededor de un 10% con respecto al recipiente aislado y tapado lo cual no es muy significativo. Desde el punto de vista experimental este 10% puede ser interpretado como pérdidas de calor ocurridas durante el experimento. La elección de una potencia menor se ve desfavorecida debido a que el tiempo de calentamiento se incrementa hasta cincuenta minutos; esto provoca mayores pérdidas de calor. El promedio de tiempo para el calentamiento del agua a la potencia 3 fue de veinte minutos.

También se analizó la influencia de la posición del recipiente dentro del horno de microondas sobre el calentamiento, obteniéndose en todos los casos gráficas tipo lineal de la temperatura ante el tiempo. Los resultados son presentados en las gráficas 8 y 9.



Gráfica 8



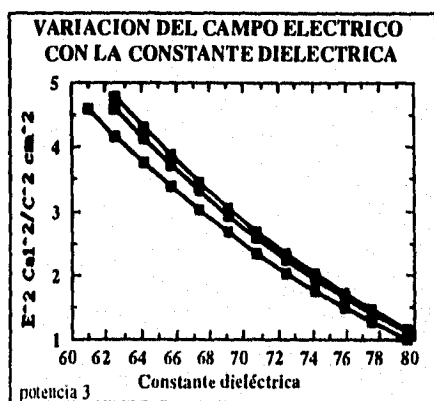
Gráfica 9

Los resultados de las gráficas 8 y 9 muestran que la mayoría de las posiciones son equivalentes, a excepción de la posición 8 donde el calentamiento es mayor en alrededor de un 10%, lo que indica un reforzamiento de la onda electromagnética en esta parte de la cavidad; se puede ver que en las posiciones centrales del horno, el calentamiento es más homogéneo(3,4,5 y 6). Por lo tanto cualquiera de estas posiciones puede ser elegida para el calentamiento.

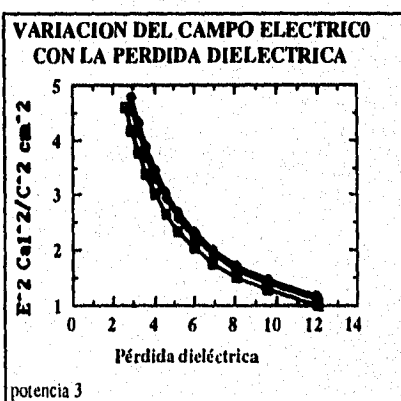
Para la evaluación de la intensidad del campo eléctrico se utilizó la ecuación de calentamiento:

$$E_0^2 = \frac{\rho C_p \Delta T / \Delta t}{k' \epsilon'' f} \dots (40)$$

Para el cálculo se mantuvo constante la densidad y la capacidad calorífica del agua; debido a que permanecen constantes en el intervalo de temperatura de estudio, la rapidez de calentamiento fue tomada como un valor fijo con base en que las gráficas de temperatura ante el tiempo mostraron una linealidad aceptable, por lo que se tomaron en cuenta sólo las variaciones de la pérdida dieléctrica con la temperatura. Esto se realizó con las ecuaciones proporcionadas por Kaatz<sup>59</sup>. Se tomó un modelo tipo Debye para cada temperatura y a una frecuencia de 2.45GHz. A continuación se presenta la dependencia de  $E_0^2$  con la constante y pérdida dieléctrica (ver gráficas 10 y 11).



Gráfica 10



Gráfica 11

Se encontró una relación lineal con la constante dieléctrica, mostrada en la gráfica 10. Esta dependencia se utilizó de la siguiente forma: Se obtuvo la correlación lineal, que en todos los resultados fue muy aceptable, con los datos obtenidos se extrapola a una constante dieléctrica de uno, que equivaldría a no tener interacción o estar en el vacío. Resulta claro que el comportamiento del campo eléctrico calculado de esta manera varía de igual forma que la rapidez de calentamiento. Por lo que la misma dependencia de la rapidez existe en el campo eléctrico. Los resultados principales son mostrados en la tabla 4.

Tabla 4. Intensidad del campo eléctrico obtenido mediante la ecuación 40

Potencia 3 posición	Campo eléctrico Cal <sup>2</sup> /C <sup>2</sup> cm <sup>2</sup>	Potencia	Campo eléctrico Cal <sup>2</sup> /C <sup>2</sup> cm <sup>2</sup>
1	21.32	9	86.73
2	21.45	8	72.77
3	21.59	7	63.29
4	22.44	6	54.28
5	21.51	5	43.57
6	21.72	4	32.96
7	21.31	3	22.67
8	23.71	2	13.53
Media	21.88	1	3.59
Desviación estándar	0.822		

Los resultados por la aplicación de la ecuación 40 pueden parecer inadecuados ya que algunos autores consideran que la intensidad del campo eléctrico es constante; pero existen otros que consideran que sufre variaciones considerables. La teoría de las perturbaciones por la interacción material-cavidad predice que la frecuencia cambia, se incrementa con el incremento de la constante dieléctrica del material y el factor de la cavidad  $Q^{93}$ , que es sólo el inverso de la  $\tan\delta$ , decrece conforme la pérdida dieléctrica del material se incrementa.

Debido a la incertidumbre en el valor encontrado, que debe ser bastante grande, existen otras alternativas para determinar el campo eléctrico dentro de esta cavidad multimodal.



Recientemente Iskander<sup>94</sup> y el laboratorio de propulsión de la NASA<sup>95</sup> implementaron una simulación por computadora del campo eléctrico dentro del horno de microondas. Desafortunadamente no fue posible obtener este programa. Por lo que se intentó aplicar, de una forma muy simple, la teoría electromagnética al problema; mediante el uso del vector de Poynting<sup>7,96</sup>. Sin sujetarnos a una explicación previa se propone<sup>7</sup> que la intensidad del campo eléctrico viene dada por la siguiente expresión:

$$E_o^2 = \frac{2\mu_o c P_o}{ab} \dots (41)$$

Donde  $P_o$  es la potencia del horno y  $a$  y  $b$  son las dimensiones por las que atraviesa la onda electromagnética, por lo que si se sustituyen las cantidades adecuadas producen un valor de:

$$6.0353737 \text{ cal}^2/\text{C}^2 \text{ cm}^2$$

Los resultados de la comparación de la rapidez de calentamiento publicados<sup>90</sup> con resultados obtenidos en esta tesis son mostrados en la tabla 5.

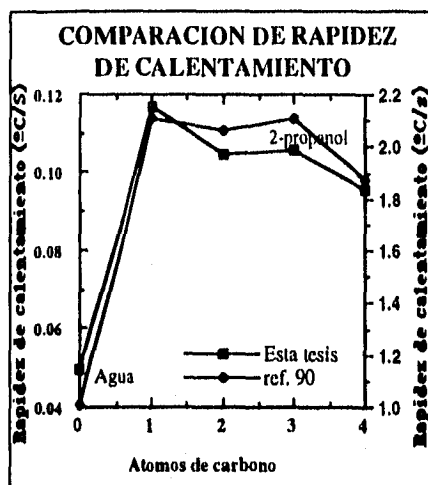
Tabla 5. Comparación de la rapidez de calentamiento obtenidas en esta tesis

Sustancia	Rapidez <sup>90</sup> °C/s	Relación al agua	Rapidez* °C/s	Relación al agua
agua	1.01	1	0.79428761	1
etanol	2.06	2.04	1.62288301	2.04
2-propanol	2.11	2.09	1.62663966	2.05
1-butanol	1.87	1.85	1.68758079	2.12
2-pentanol	1.92	1.90	1.76376857	2.22

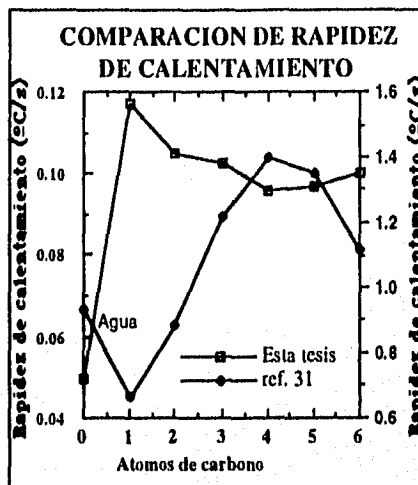
\*obtenida en esta tesis

Los datos de la tabla 5 muestran alguna similitud sobre todo para el etanol y 2-propanol mostrando alguna discrepancia (ver columnas dos y cuatro) para las sustancias restantes. Los resultados publicados por Mingos<sup>90</sup> fueron realizados a 650 W; mientras los de esta tesis a 622 W; aunque hay que hacer notar que pruebas hechas en este trabajo a 700 W no superan a lo publicado por Mingos. La diferencia en la reproducción de los datos reportados puede ser debida a la forma de tomar el tiempo, temperatura y equipos utilizados. La comparación de los

resultados son mostrados en las gráficas 12 y 13. Al comparar los resultados obtenidos por Gedye<sup>31</sup> con los realizados en el presente trabajo, se puede observar que existe una diferencia muy notable, esto es debido a que el autor experimentó con muy poca cantidad de sustancia y llegó muy rápido al punto de ebullición lo que no permite alcanzar una mayor temperatura; mientras que los resultados de Mingos están de acuerdo en forma general con lo obtenido en esta tesis.



Gráfica 12



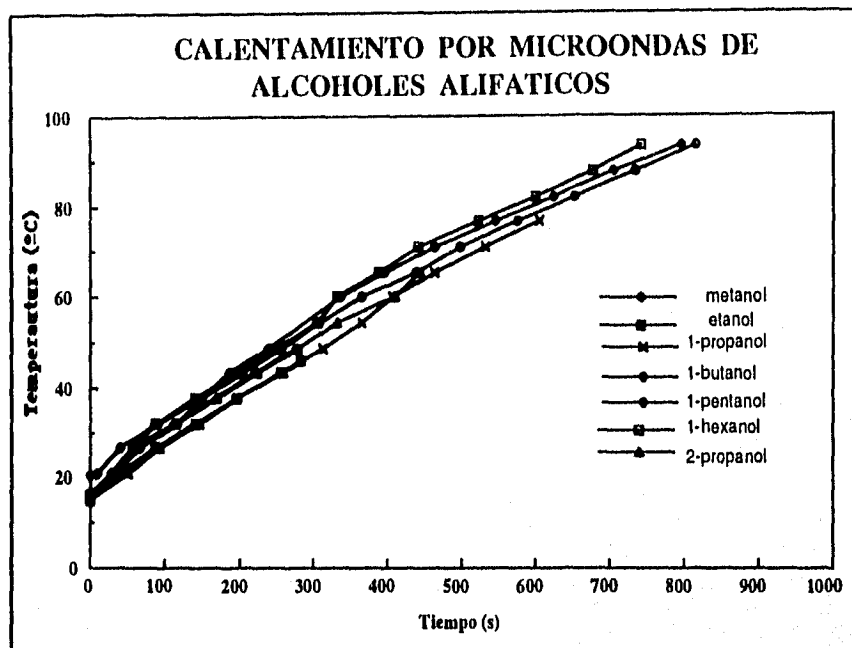
Gráfica 13

Los datos del calentamiento de los alcoholes siguen un comportamiento aproximadamente lineal. Los resultados promedio se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Rapidez de calentamiento para la serie de alcoholes alifáticos (C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)

Sustancia	Rapidez de calentamiento (°C/s)
metanol	$11.7 \times 10^{-2}$
etanol	$10.5 \times 10^{-2}$
1-propanol	$10.3 \times 10^{-2}$
1-butanol	$9.6 \times 10^{-2}$
1-pentanol	$9.7 \times 10^{-2}$
1-hexanol	$9.9 \times 10^{-2}$
2-propanol	$10.6 \times 10^{-2}$

En la gráfica 14 los valores representativos de temperatura ante el tiempo son mostrados.



Gráfica 14

Con los resultados de la rapidez de calentamiento se intentó calcular la capacidad calorífica por medio de la ecuación de calentamiento:

$$C_p = \frac{k' \epsilon'' f E_0^2}{\rho \Delta T / \Delta t} \dots (42)$$

Hay que hacer notar que en este caso no fue posible hacer el cálculo en un intervalo de temperatura amplio, debido a que existen limitantes en encontrar el valor de la pérdida dieléctrica a la frecuencia teórica de trabajo y a varias temperaturas. En la tabla 7 se muestran los valores encontrados mediante la aplicación del vector de Poynting y en seguida tomando en cuenta el campo eléctrico calculado con la misma ecuación de calentamiento.

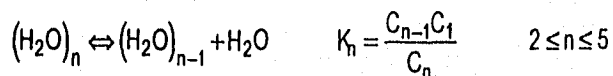
Tabla 7. Comparación del cálculo del Cp con diferentes campos eléctricos

Sustancia	Cp vector de Poynting a 25°C Cal/g°C	Cp ecuación 40 a 25°C Cal/g°C	Cp reportado <sup>99</sup> a 25°C Cal/g°C	Cociente*
metanol	2.49	9.36	0.61	4.08
etanol	1.45	5.44	0.58	2.5
1-propanol	0.67	2.52	0.56	1.12
2-propanol	0.62	2.35	.601	1.03
1-butanol	0.46	1.72	0.57	0.81
1-pentanol	0.27	1.01	0.57	0.47
1-hexanol	0.13	0.50	0.56	0.23

\*Entre el Cp calculado con el vector de Poynting y el Cp reportado

Los resultados demuestran que la inexactitud del cálculo hecho, es debido principalmente a la dificultad de estimar de forma adecuada el campo eléctrico a excepción del 1-propanol, 2-propanol y 1-butanol esto se debe más a una coincidencia matemática que una exactitud del cálculo realizado. La ecuación supone que la intensidad del campo eléctrico debe permanecer constante e independiente del material. Lo cual lleva a pensar que la variación del campo eléctrico con la sustancia debería ser utilizado, lo cual complica mucho el cálculo de la intensidad del campo eléctrico.

Desde el punto de vista estructural, una de las situaciones más importantes es intentar aplicar los modelos dieléctricos a las curvas de los perfiles de calentamiento. En primer lugar, para el agua se puede suponer que las moléculas responsables de la rotación molecular son las triplemente enlazadas, tanto las simétricas como las asimétricas. Si se establece el siguiente equilibrio:

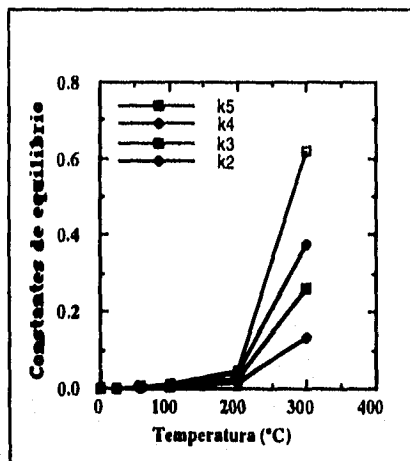


Es razonable pensar que todas las especies están presentes. De los resultados dados por el modelo del rompimiento de enlaces de hidrógeno<sup>46</sup> es posible obtener la proporción de moléculas en cada estado; por lo que es posible obtener las constantes de rapidez a diferentes temperaturas. Los valores se dan en la tabla 8.

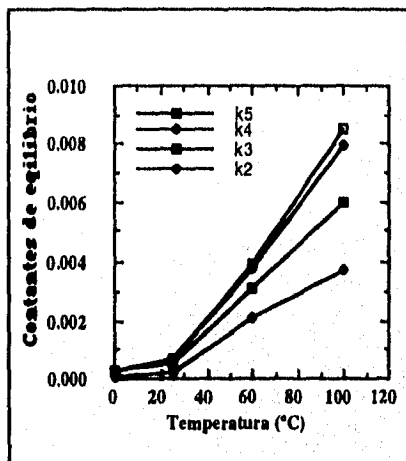
Tabla 8. Constantes de equilibrio para la disociación del agua a partir del pentámero

Temperatura(°C)	K <sub>5</sub>	K <sub>4</sub>	K <sub>3</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>1</sub>
0	$2.7624 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	$2.5 \times 10^{-4}$	$0.66667 \times 10^{-4}$	$1.3812 \times 10^{-15}$
25	$6.9254 \times 10^{-4}$	$6.5517 \times 10^{-4}$	$5.2632 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$	$4.7761 \times 10^{-14}$
60	$39.6923 \times 10^{-4}$	$38.3721 \times 10^{-4}$	$31.0909 \times 10^{-4}$	$21.3158 \times 10^{-4}$	$1.0094 \times 10^{-10}$
100	$85.241 \times 10^{-4}$	$79.5053 \times 10^{-4}$	$60 \times 10^{-4}$	$37.5 \times 10^{-4}$	$1.5248 \times 10^{-09}$

K<sub>1</sub> representa la suma de todos los equilibrios. La comparación de estos resultados muestra que la velocidad de destrucción de los pentámeros y tetrámeros es un 25% mayor que la velocidad de destrucción de los trímeros; lo que indica que la cantidad de éstos aumenta conforme la temperatura se incrementa (Gráficas 15 y 16).



Gráfica 15



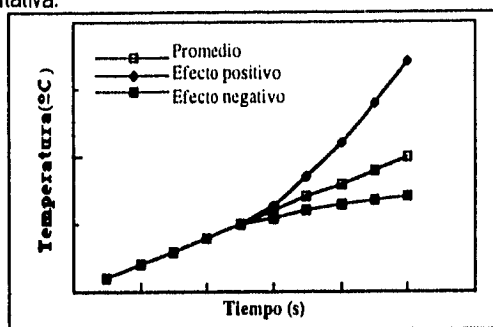
Gráfica 16

Hasta el momento no se ha hecho hincapié en el mecanismo de transferencia de energía. De inicio se puede partir de que el movimiento inicial de las moléculas es dado sólo por los trímeros, lo cual parece ser cierto. Según las medidas dieléctricas no es posible que roten otro tipo de moléculas ya que se observaría alguna dispersión dieléctrica, la cual no es vista. Esto excluye cualquier cambio rotacional o vibracional de moléculas diferentes a los trímeros causado por las ondas electromagnéticas. Se puede establecer que el campo eléctrico realiza un trabajo sobre el sistema, moléculas triplemente enlazadas, esta rotación no es libre; sino

que está impedida por una "fricción molecular". Esta fuerza es vencida por el campo repetidamente, debido al principio de conservación de la energía el trabajo realizado deberá aparecer como otra forma de energía precisamente como calor, la fricción incrementa la energía cinética de otras moléculas aunque éstas no roten, el movimiento así es transferido, se va propagando hacia todo el líquido desde todas las partes de líquido; lo que explica de manera parcial que puedan existir gradientes de temperatura durante el calentamiento sobre todo en reacciones donde es posible obtener zonas hidrofílicas o bien altamente polarizables. Esta fricción molecular deberá incrementarse con la temperatura, debido a que la cantidad de moléculas que se mueven aumenta, esto debería provocar de manera intuitiva un incremento de temperatura como el mostrado en la gráfica 17 (efecto positivo). Otra característica que recalcaría este efecto positivo, es el tiempo de relajación el cual disminuye con el aumento de la temperatura (Gráfica 18, pag. 65). Lo cual debe reflejarse en una mayor facilidad de rotación, por lo tanto más roces en menor tiempo.

La fricción molecular debe estar relacionada de forma macroscópica con la viscosidad; ésta disminuye con la temperatura; (Gráfica 19, pag. 65) por lo que el número de roces moleculares debe disminuir. Otro factor importante a considerar es la capacidad calorífica, la cual aumenta con la temperatura (Gráfica 20, pag. 65). Esto quiere decir que debe darse más energía para incrementar la temperatura. Otro factor que contribuye con el calentamiento son las características dieléctricas del agua a esta frecuencia, constante dieléctrica, pérdida dieléctrica o bien la importante cantidad  $\tan\delta$ . Todas estas cantidades disminuyen con la temperatura (Gráficas 21, 22 y 23, pag. 65) todas las anteriores cantidades deberían dar por resultado una disminución marcada (efecto negativo) de la rapidez de calentamiento (gráfica 17). Todo lo anterior puede interpretarse como una serie de contradicciones; pero se debe ver como si cada una de las anteriores propiedades actuara de manera independiente favoreciendo o mermando el calentamiento; es decir como si se tratara de un proceso cooperativo donde en general las variables facilitan un determinado proceso que en el caso particular hay variables que facilitan o detienen el calentamiento; por lo que se propone que

los factores se combinen de forma promedio para dar un calentamiento lineal, este análisis se basa en forma cualitativa.



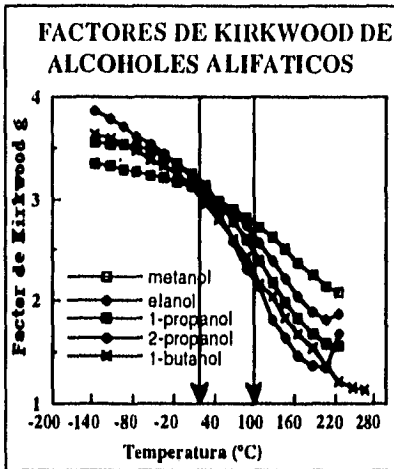
Gráfica 17

Los gráficos de temperatura ante tiempo de los alcoholes son más complejos de explicar, en virtud de que a la frecuencia de trabajo, 2.45GHz, se encuentra el cambio entre la segunda y tercera región de dispersión por lo que de inicio es más difícil suponer qué tipo de moléculas son las responsables de la rotación. Conjuntamente hasta ahora no hay un consenso de qué tipo de moléculas son las responsables de la tercera región de dispersión; por un lado está la que sostiene que la responsabilidad recae sobre los grupos  $-OH^{71}$  mientras que otra sugiere la posibilidad de un salto o movimiento de "flipping" de grupos  $OH^{61}$  libres entre dos sitios aceptores y/o el rompimiento y reformación de un enlace de hidrógeno en un movimiento traslacional; esta última rotación desde mi punto de vista no resulta tan plausible; a medida que la temperatura aumenta la energía cinética promedio del sistema aumenta; ya que se trata de un movimiento cooperativo, el movimiento molecular disminuirá la posibilidad de efectuar este tipo de rotación, lo que sugiere una menor capacidad de efectuar el calentamiento por medio de microondas. Aún más, este movimiento debe ser más crítico en moléculas más grandes tales como el 1-butanol, debido a impedimentos estéricos y torsiones propias de la molécula en cuestión, por lo que la idea de la responsabilidad de que sean los grupos  $-OH$  causantes de la rotación resulta más atractiva y parece dar buenos resultados en el análisis del calentamiento. La segunda región de dispersión es atribuida a moléculas sencillas o bien a moléculas al final de una estructura polimérica lineal. Otra dificultad es establecer cuáles son

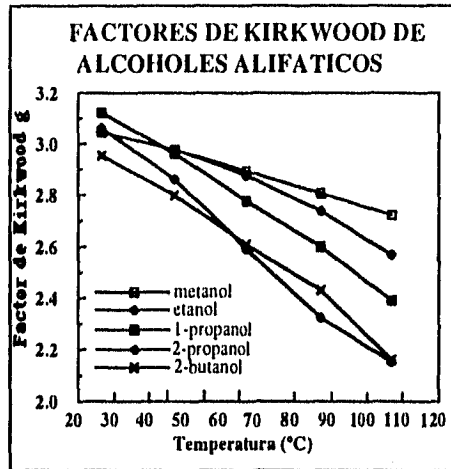
las estructuras predominantes en los alcoholes. En el metanol se ha reportado que las estructuras predominantes son las que están formando tres enlaces de hidrógeno<sup>85</sup> y en menor grado los monómeros; para los subsecuentes miembros de la familia parece ser que las cadenas lineales de diferentes tamaños son las que predominan en equilibrio con moléculas monoméricas. Los perfiles de calentamiento son muy semejantes a los del agua en cuanto siguen una linealidad aceptable que tiende a decaer a mayores temperaturas. Los resultados se pueden explicar de la siguiente forma: El metanol es un caso muy especial ya que en un sentido estructural se parece más al agua que a los alcoholes de la serie. Esto probablemente es el motivo de la rapidez de calentamiento observada ya que este alcohol posee una menor capacidad de conversión de energía (Gráfica 32, pag. 66). Sin embargo, posee una rapidez de calentamiento mayor.

Ubicándonos en la segunda región de dispersión se observa que la cantidad de moléculas libres es muy pequeña, que si bien va aumentando, también lo hacen los demás alcoholes incluso en mayor grado, de acuerdo con los factores de correlación de Kirkwood, por lo que se puede sugerir que moléculas triplemente enlazadas pueden contribuir también con la rotación, semejante a lo que ocurre con el agua; es decir una rotación sin rompimiento de algún enlace de hidrógeno. Este tipo de moléculas predominan en el metanol, 56 % del total<sup>85</sup>; a medida que la temperatura aumenta este tipo de moléculas deben de disminuir pero aun a altas temperaturas las estructuras se conservan, como se puede ver a través de los factores de correlación de Kirkwood<sup>74</sup> (Gráficas 24 y 25), los cuales no se ven muy afectados por el cambio de temperatura por lo que la cantidad de moléculas aproximadamente se debe conservar. Este mecanismo no es posible para los demás alcoholes; en éstos la rotación debe estar relacionada con las moléculas libres existentes su número debe ir aumentando conforme se incrementa la temperatura, lo cual es confirmado por el factor de Kirkwood.





Gráfica 24

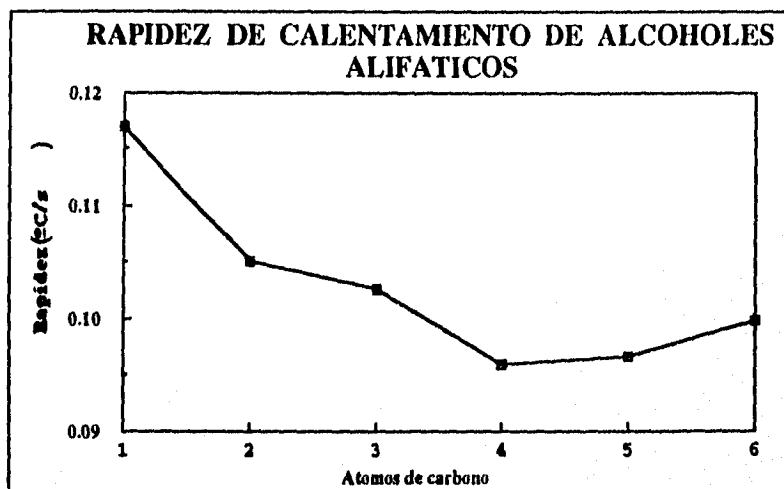


Gráfica 25

Ahora bien, si se toma en cuenta la existencia de una tercera región de dispersión donde la posibilidad de rotación de -OH, sin rompimiento de algún enlace de hidrógeno para dar lugar a moléculas libres es mayor, además este tipo de moléculas deberá incrementarse con la temperatura debido a la depolimerización de las cadenas lineales a monómeros, lo que también daría como resultado un efecto positivo como el mostrado en la gráfica 17, en cualquiera de las regiones de dispersión que se encuentren los alcoholes, sucede algo parecido al caso del agua, mientras que la cantidad de moléculas aumenta o se conserva y el tiempo de relajación disminuye se favorece al incremento de la temperatura; contrariamente la capacidad calorífica (Gráfica 27, pag. 66) y la viscosidad (Gráfica 28, pag. 66) aumentan, lo que disminuye la rapidez del calentamiento y en promedio se observa una curva lineal; (Gráfica 17) aunque al final del calentamiento se observa un decaimiento de la pendiente lo que indica que el movimiento térmico contraría la rotación. Un aspecto interesante son los datos dieléctricos de los alcoholes alifáticos a la frecuencia del calentamiento, los cuales **aumentan con el incremento de la temperatura** (Gráficas 29, 30 y 31, pag. 66) lo que puede ser una de las causas de porqué se observa una mayor rapidez de calentamiento que en el

caso del agua aunque desde el punto de vista estructural no hay una explicación clara acerca de tal fenómeno.

Los datos anteriores confirman la gráfica 26. En ésta se puede ver que conforme los átomos de carbono aumentan, la rapidez de calentamiento disminuye; a excepción del 1-hexanol donde parece haber un ligero incremento en la rapidez que probablemente se deba a parte del error experimental. Estos resultados son también el efecto de compensación de varias propiedades fisicoquímicas tales como las propiedades dieléctricas, capacidad calorífica, viscosidad y momento dipolar discutidas posteriormente.



Gráfica 26

Los cambios en las pendientes de las rectas temperatura ante tiempo en la mayoría de los alcoholes son suaves, a excepción del metanol donde el resultado muestra una rapidez marcadamente mayor, debido a que la cantidad de moléculas participantes es probablemente mayor que en el caso de los otros alcoholes. El apéndice B muestra algunas de las propiedades del agua y de los alcoholes estudiados.

En la gráfica 33 (pag. 67) del momento dipolar, se puede ver claramente que esta propiedad no es fundamental para la predicción del comportamiento de una sustancia dentro

del horno de microondas; aunque es una condición *sine qua non* para que se lleve acabo el calentamiento, no es la principal propiedad, el agua tiene un momento dipolar alto pero no presenta una rapidez de calentamiento superior a la de otras sustancias; tal comportamiento es debido a que la cantidad de moléculas es pequeña comparada con las moléculas que contribuyen en el caso de los alcoholes. Los valores del momento dipolar en el líquido presentan una variabilidad más grande que en el caso del vapor, una característica interesante es el caso del 1-propanol. Su rapidez no decae totalmente lo cual concuerda con su momento dipolar en estado líquido; aunque la incertidumbre del valor del momento puede ser grande por lo que se tiene que tomar con reservas este tipo de valores. En cambio, más confiables son los valores del momento dipolar en estado vapor. La gráfica 34 (pag. 67) muestra un similar comportamiento que en el caso del líquido aunque la curva decae con suavidad; por sí sola esta propiedad explica el comportamiento de los alcoholes, excluyendo al agua, un menor momento indica que la rotación debe ser llevada a cabo en menor grado y el calentamiento ser menor. Otra propiedad altamente relacionada con el calentamiento es la capacidad calorífica (Gráfica 35, pag. 67) y se mostró particularmente interesante; el análisis de la gráfica 35 sugiere la posible existencia de un mínimo en la curva del calentamiento ante los átomos de carbono situado en el carbono número cuatro, resultando claro que a partir del n-propanol la relación entre la capacidad calorífica y la rapidez de calentamiento se hace más evidente; es decir que una capacidad calorífica alta implica una menor rapidez de calentamiento; aunque para el metanol el cual tiene la capacidad calorífica más alta de las sustancias estudiadas, muestra la rapidez de calentamiento más alta, en contradicción con lo observado para los restantes alcoholes. Aun para un alcohol superior como el 1-nonanol que tiene una capacidad calorífica pequeña ( $0.47\text{cal/g}^{\circ}\text{C}$ )<sup>99</sup> debería poseer una rapidez de calentamiento muy alta, lo cual es poco probable debido a que las demás propiedades tienden a decaer conforme los átomos de carbono se incrementan. En la pérdida dieléctrica (Gráfica 36, pag. 67) se puede ver que existe una clara relación en todos los casos, incluyendo al agua como el primer miembro de la serie de los alcoholes; lo que es obligado debido a que

conforme la pérdida disminuye, que es la capacidad de transformar energía, la rapidez debe de disminuir. La constante dieléctrica, si no se incluye al agua, varía de forma homogénea (Gráfica 37, pag. 67). El agua a pesar de tener una constante dieléctrica muy alta, su capacidad de transformar la energía electromagnética en calor no es tan efectiva como lo indica la tangente de pérdidas (Gráfica 32, pag. 66). Esta tampoco explica de forma total los resultados; mientras la conversión de energía es superior en el caso del 1-propanol a la del metanol este último muestra un perfil de calentamiento mayor. La viscosidad toma un papel importante. Esta aumenta al aumentar el peso molecular del alcohol lo cual justifica de forma parcial el comportamiento observado en la Gráfica 38 (pag. 67); al aumentar la viscosidad del líquido se hace más difícil la rotación y esto provoca una menor rapidez de calentamiento.

El caso del 2-propanol resulta interesante al compararlo con su homólogo, el 1-propanol. El primero presenta un impedimento estérico ligeramente mayor que lo imposibilita a formar cadenas lineales tan eficientemente como el 1-propanol, lo que es confirmado por el factor de correlación  $g$ , por lo que la cantidad de moléculas libres debe ser mayor, y provoca que el calentamiento dieléctrico sea sutilmente mayor que en el caso del 1-propanol, junto con las otras propiedades fisicoquímicas,  $\tan\delta$ , viscosidad, tiempo de relajación, que también favorecen el incremento de la rapidez de calentamiento del 2-propanol (Apéndice B).

Todas las propiedades se relacionan de forma que el proceso de rotación por efecto de las microondas es un proceso cooperativo en donde dependiendo de la naturaleza de las propiedades dieléctricas, tendrán un peso específico sobre el calentamiento.

**TIEMPO DE RELAJACION DEL AGUA**

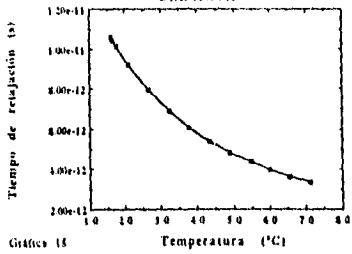


Gráfico 18

**VISCOSIDAD DEL AGUA**

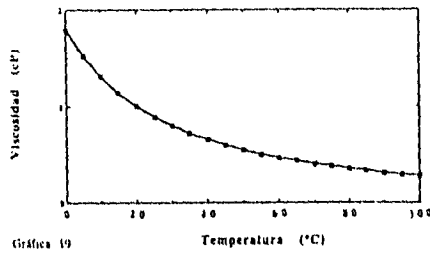


Gráfico 19

**CAPACIDAD CALORIFICA DEL AGUA**

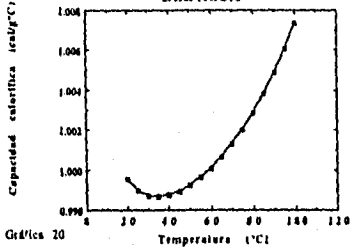


Gráfico 20

**CONSTANTE DIELECTRICA DEL AGUA A 2.45GHz**

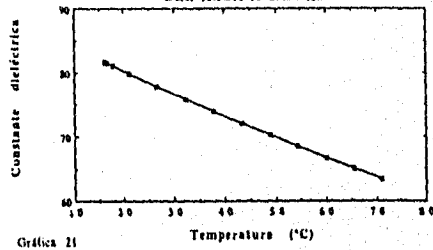


Gráfico 21

**PERDIDA DIELECTRICA DEL AGUA A 2.45GHz**

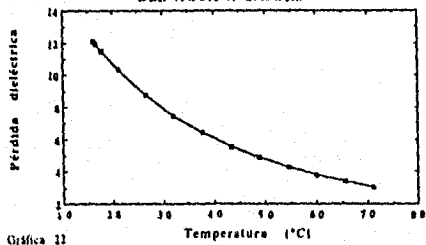


Gráfico 22

**TAN δ DEL AGUA A 2.45GHz**

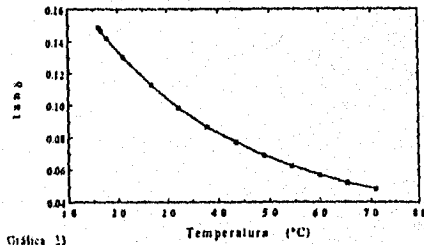
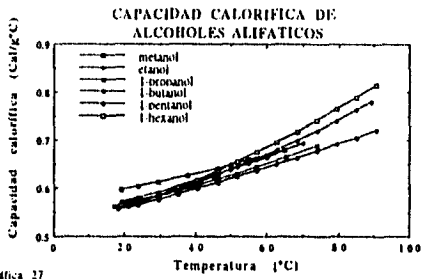
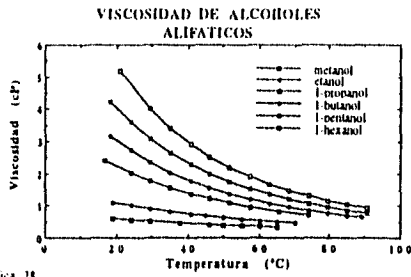


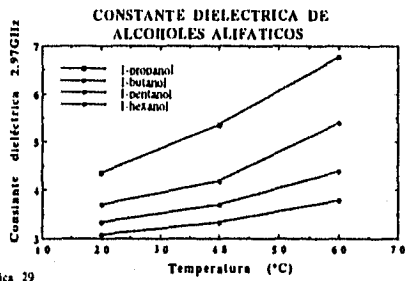
Gráfico 23



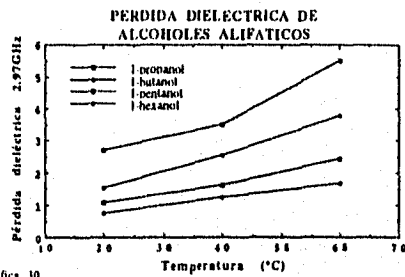
Gráfica 27



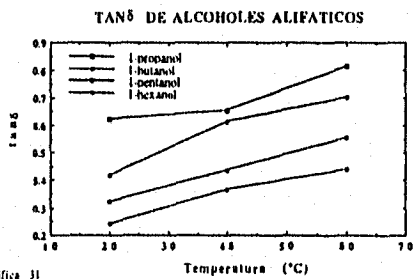
Gráfica 28



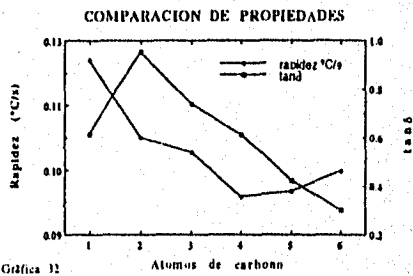
Gráfica 29



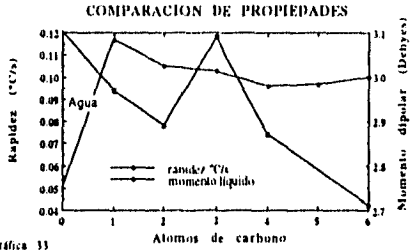
Gráfica 30



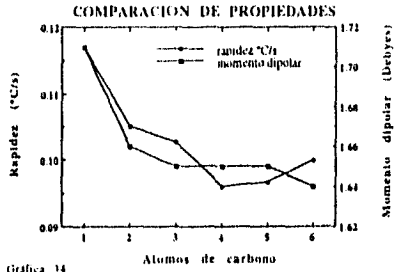
Gráfica 31



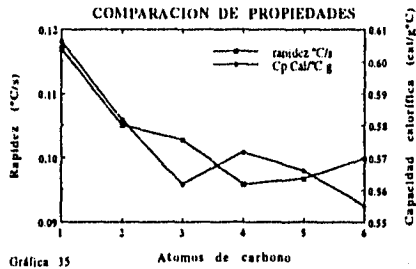
Gráfica 32



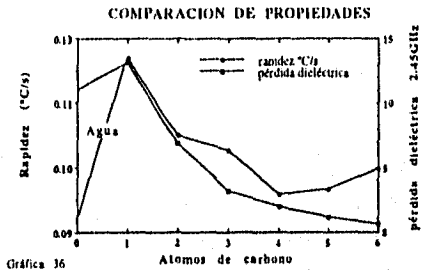
Gráfica 33



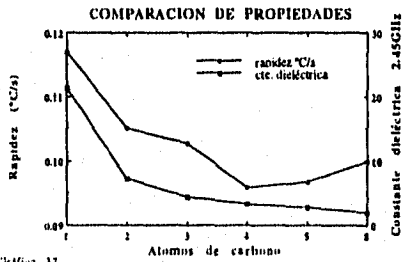
Gráfica 34



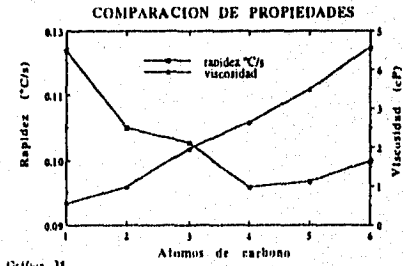
Gráfica 35



Gráfica 36



Gráfica 37



Gráfica 38

# CAPITULO 4



## CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos en este estudio, se concluyen los siguientes aspectos más importantes:

- Se encontró que la rapidez de calentamiento del agua y de los alcoholes alifáticos, muestran una dependencia lineal de la temperatura ante el tiempo.
- Se encontró que los modelos dieléctricos explican de forma cualitativa los resultados obtenidos.
- Se concluyó que el comportamiento observado es el resultado de las contribuciones que tienen las diferentes propiedades fisicoquímicas que intervienen en el calentamiento; éstas se ponderan para dar el resultado obtenido.
- Se encontró que las propiedades más importantes en la predicción del calentamiento por microondas son: La pérdida dieléctrica y la capacidad calorífica.
- Se estimó que la ecuación de calentamiento (ecuación 42) no predice de manera satisfactoria el valor de la capacidad calorífica, debido a la inexactitud y complejidad de la intensidad del campo eléctrico dentro de la cavidad.
- De forma general se logró observar que el incremento de temperatura de estos disolventes es muy notable de ahí la sugerencia del uso de estas sustancias como disolventes o bien como reactivos. En el caso de los alcoholes, se pueden obtener resultados excelentes en las síntesis de tipo orgánicas.

## APENDICE A

La ecuación propuesta en los antecedentes (ecuación 38) para el calentamiento:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{k' f \epsilon'' E_0^2}{\rho C_p} \dots (1)$$

Puede ser reescrita como:

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} = k' f \epsilon'' E_0^2 \dots (2)$$

donde el lado izquierdo corresponde a la parte termodinámica y el derecho a la parte eléctrica.

De la definición de la capacidad calorífica como un coeficiente de respuesta:

$$\left( \frac{dH}{dT} \right)_p = m C_p \dots (3)$$

Multiplicando por  $dT$  la ecuación 3 se obtiene:

$$dH = m C_p dT \dots (4)$$

Si para un incremento diferencial de tiempo  $dt$ , la ecuación 4 se transforma en:

$$\frac{dH}{dt} = m C_p \left( \frac{dT}{dt} \right) \dots (5)$$

$dH/dt$  por definición es la energía absorbida por unidad de tiempo a la que se le conoce como potencia absorbida<sup>91</sup>  $P$  ó potencia térmica<sup>26</sup>:

$$P = m C_p \frac{dT}{dt} \dots (6)$$

Si dividimos entre la unidad de volumen obtenemos:

$$P_v = \rho C_p \frac{dT}{dt} \dots (7)$$

Donde  $P_v$  es conocida como potencia volumétrica. La ecuación 7 como puede verse no toma en cuenta pérdidas de calor debido a la conducción, convección, radiación o cambios de estado. Kloeffer<sup>26</sup> sugirió que existen de forma general pérdidas de calor de alrededor de un 20 % que deberían ser corregidas para los cálculos; pero no proporciona bases suficientes acerca de este porcentaje.

La parte eléctrica requiere un tratamiento más preciso. Para un capacitor o para cualquier distribución de cargas, la energía potencial eléctrica o bien la energía almacenada por el sistema sea cual sea la forma como se haya llevado a ésta es:

$$\frac{dU}{dq} = V \dots (8) \text{ o } dU = Vdq \dots (9)$$

Tomando la carga libre del sistema en su forma diferencial:

$$\frac{dD}{4\pi} = \frac{dq}{A} \dots (10) \text{ y suponiendo } V = Ed \dots (11)$$

La ecuación 9 se transforma en :

$$dU = \frac{V_{vol}}{4\pi} E dD \dots (12)$$

Considerando la variación de D y E de forma periódica:

$$E(t) = E_0 \cos \omega t \dots (13) \text{ y } D(t) = \epsilon'(\omega) E_0 \cos \omega t + \epsilon''(\omega) E_0 \sin \omega t \dots (14)$$

e integrando la ecuación 12:

$$\int_{U=0}^{U=U} dU = \frac{1}{4\pi} \int_{t=0}^{2\pi/\omega} E dD \dots (15) \text{ se obtiene:}$$

$$\Delta U = \frac{1}{4} \epsilon'' E_0^2 \dots (16) \text{ y para un tiempo promedio se obtiene:}$$

$$\dot{U} = \frac{\omega \epsilon'' E_0^2}{8\pi} \dots (17) \text{ o en el sistema internacional: } \dot{U} = \frac{\epsilon_0 \omega \epsilon'' E_0^2}{2}$$

Esta ecuación corresponde al trabajo ejercido por el campo eléctrico que se viene a significar como la absorción de energía; por lo que U se puede ver como la energía disipada por unidad de tiempo por volumen y se debe cumplir para un dieléctrico ideal. Sin embargo, cuando existe cierta conductividad del material,  $\sigma$ , se debe modificar la expresión anterior partiendo de la ecuación 8:

$$\frac{dU}{dq} = V$$

Suponiendo que existe una corriente  $i$  y por supuesto una densidad de corriente  $J$ :

$$i = \frac{dq}{dt} \dots (18) \quad J = \frac{i}{A} \dots (19) \quad J = \sigma E \dots (20)$$

Sustituyendo y reorganizando algebraicamente las ecuaciones 18, 19 y 20 se obtiene:

$$dU_{\text{vol}} = \sigma E^2 dt \dots (21)$$

Si  $E(t) = E_0 \cos \omega t \dots (22)$  e integrando la ecuación 21 se obtiene:

$$\Delta U = \sigma E_0^2 \int_0^{2\pi/\omega} \cos^2 \omega t = \frac{\pi}{\omega} \sigma E_0^2 \dots (23)$$

Para un período de tiempo completo se tiene que:

$$\dot{U} = \frac{\sigma}{2} E_0^2 \dots (24)$$

Comparando las ecuaciones 17 y 24 se puede encontrar que el factor de pérdida total  $\epsilon''(\omega)$  es la suma de  $\epsilon''$  y  $\sigma$ . La equivalencia entre estas dos cantidades puede ser escrita como

$$\epsilon'' = \frac{4\pi\sigma}{\omega} \dots (25)$$

Esta cantidad es a veces confundida con la pérdida total; pero se reconoce a la primera como la pérdida debida a la conducción. Así, la suma de las ecuaciones 17 y 24 produce:

$$\dot{U} = \frac{E_0^2}{2} \left( \frac{\omega \epsilon''}{4\pi} + \sigma \right) \dots (26)$$

que en el caso de frecuencias muy altas es casi insignificante por lo que puede desprejarse<sup>47,59</sup>, pero en el caso de frecuencias bajas o altas conductividades debe ser tomada en cuenta. Por lo tanto, si se igualan las ecuaciones 17 y 7 se obtiene la ecuación 1.

Como última parte de este apéndice, debido a la confusiones que puede causar el uso de la ecuación 1, en la tabla 1 se da el análisis de las unidades que pueden ser utilizadas:

Tabla 1. Comparación de unidades

Cantidad	Unidades	Unidades	Unidades
densidad	g/cm <sup>3</sup>	Kg/m <sup>3</sup>	g/cm <sup>3</sup>
capacidad calorífica	Cal/g °C	J/Kg K	J/g °C
$\Delta T / \Delta t$	°C/s	K/s	°C/s
potencia volumétrica	Cal/s cm <sup>3</sup>	Watt/m <sup>3</sup>	Watt/cm <sup>3</sup>
campo eléctrico	Cal/C cm	Volt/m	Volt/cm
$k' = \text{constante a utilizar } \pi \epsilon_0^*$	$1.1638 \times 10^{-12}$	$2.7815 \times 10^{-11}$	$2.7815 \times 10^{-13}$
si se toman en cuenta los efectos de conducción	$2.3276 \times 10^{-12}$	$5.5631 \times 10^{-11}$	$5.5663 \times 10^{-13}$

\*el valor de  $\epsilon_0$  es de  $8.854 \times 10^{-14}$  F/cm y el valor de  $\pi$  de 3.1415927

APENDICE B

Tabla 2. Propiedades físicas de agua y alcoholes alifáticos

Sustancia	Rapidez* de calentamiento °C/s	Cp <sup>99</sup> a 25°C Cal/g °	Densidad <sup>97</sup> a 25°C g/ml	Constante dieléctrica estática <sup>98</sup> a 25°C	Constante dieléctrica a 2.45GHz y 25°C <sup>61</sup>	Pérdida dieléctrica a 2.45GHz y 25°C <sup>61</sup>
agua	0.04959232	0.999856	0.997045 <sup>99</sup>	80.2	77.21082 <sup>59</sup>	9.196983 <sup>59</sup>
metanol	0.11698977	0.61	0.786379724	32.63	21.36151	13.15506
etanol	0.10500386	0.58	0.786117577	24.3	7.193992	6.853752
1-propanol	0.10271579	0.56	0.800642626	20.1	4.336855	3.204224
2-propanol	0.10586729	.601	0.781410985	18.3	3.973716	2.993064
1-butanol	0.09589159	0.57	0.804844483	17.1	3.26527**	1.9906**
1-pentanol	0.0966537	0.57	0.810806345	13.9	2.71968 <sup>101</sup>	1.15188 <sup>101</sup>
1-hexanol	0.09988225	0.56	0.81460446	13.3	1.934182**	0.5869**

\*Obtenida en esta tesis

Continuación de la tabla 2

Sustancia	tan δ a 2.45GHz y 25°C <sup>***</sup>	Tiempo de relajación ps a 25°C <sup>61</sup>	Viscosidad cP a 25°C <sup>97</sup>	Momento dipolar D líquido a 25°C <sup>100</sup>	Momento dipolar D vapor a 25°C <sup>100</sup>	P <sup>67</sup> (cc)	Punto ebullición °C <sup>99</sup>	Indice <sup>99</sup> de refracción
agua	0.119115	8.32	0.8903 <sup>46</sup>	3.12	1.84	-----	100	1.33262
metanol	0.615830	7.09, 1.12	0.5487561	2.97	1.71	37.2	64.5	1.35885
etanol	0.952705	8.97, 1.81	0.9769581	2.89	1.66	52	78.5	1.359
1-propanol	0.738835	15.1, 2.40	1.9653212	3.09	1.65	65	97.19	1.383
2-propanol	0.753215	14.5, 1.96	2.0553449	-----	1.66 <sup>97</sup>	-----	82.13	1.375
1-butanol	0.609627	-----	2.6369104	2.87	1.65	77.5	117.7	1.397
1-pentanol	0.423534	6.7 <sup>101</sup>	3.4841713	0.89	1.65	88.2	138	1.408
1-hexanol	0.303435	-----	4.5783169	2.71	1.64	101	157.2	1.4116

\*\* Extrapolado con los restantes datos

\*\*\* Datos resultado de la división entre la constante dieléctrica y la pérdida dieléctrica

APENDICE C

Tabla 3. Constantes utilizadas en este trabajo

Significado o constante	Símbolo	Valor
número $\pi$	$\pi$	3.141592
constante dieléctrica en el vacío	$\epsilon_0$	$8.8544 \times 10^{-14} \text{F/cm}$
momento dipolar	$\mu$	Debyes
constante de Boltzmann	k	$1.3805 \times 10^{-23} \text{J/K}$
número de Avogrado	N	$6.0225 \times 10^{23} \text{1/mol}$
constante dieléctrica estática	$\epsilon, \epsilon_0$	adimensional
constante dieléctrica a frecuencia infinita	$\epsilon_\infty$	adimensional
pérdida dieléctrica máxima	$\epsilon''_m$	adimensional
base logaritmo natural	e	2.718281
índice de refracción	$n^2$	adimensional
intensidad del campo eléctrico	$E_0, E^\circ$	V/cm
$\epsilon_0$	$1/4\pi$	equivalencia entre el CGS y MKS
D	$D/4\pi$	equivalencia entre el CGS y MKS

## BIBLIOGRAFIA

1. H. M. Kingston, L. B. Jassie, Introduction to Microwave Sample Preparation, American Chemical Society, Washington, 1988.
2. D. M. P. Mingos, R. Baghurst, *Chem. Soc. Rev.*, (1991) **20**, 1-47
3. *Encyclopedia of Chemical Technology*, Ed. Kirk-Othmer, Third Edition, Vol. 15, Wiley Interscience, New York, 1978
4. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Ed. J. I. Kroschwitz, Second Edition, Vol. 5, John Wiley and Sons, New York, 1985
5. J. A. Hesk, R. C. Wilson, *Anal. Chem.*, **46**, 1160 (1974)
6. A. Bosch, Manual de Reparación de Microondas, Primera Edición, Ed. Aura, Barcelona, 1988
7. D. Halliday, R. Resnick, Física, Tercera Edición, Vol. 2, CECSA, México, 1988
8. C. P. Smyth, Dielectric Behavior and Structure, McGraw-Hill, New York, 1955
9. E. J. Murphy, S. O. Morgan, *Bell System Tech. J.*, **16**, 493 (1937)
10. P. Debye, *Chem. Soc. Revs.*, **19**, 171 (1936)
11. L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1486 (1936)
12. J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **4**, 592 (1936)
13. J. Oster, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2036 (1946)
14. P. Debye, Polar Molecules, Chemical Catalog, New York, 1929
15. M. A. Lauffer, *J. Chem. Educ.*, **58**, 250 (1981)
16. C. J. F. Böttcher, P. Bordewijk, Theory of Electric Polarization, Elsevier Amsterdam, 1978  
Vol. 1 y 2
17. M. C. Chavez, "Aplicación de la Energía de Microondas a la Industria de Alimentos", Tesis, Facultad de Química, UNAM, 1990.
18. *Encyclopedia of Food Science and Technology*, Ed. Y. H. Hui, Vol. 3, John Wiley and Sons, New York, 1991

19. Encyclopedia of Food Science Food Technology and Nutrition, Ed., R. Macrac, R. K. Robinson, M. J. Sadler, Academic Press, London, 1993
20. R. E. Mudgett, *Food Tech.*, 84, June (1986)
21. E. McCafferty, *J. Phys. Chem.*, **82**(18) 2044 (1978)
22. A. R. Von Hippel, Dielectric Materials and Applications, MIT Press, Boston, 1954
23. V. Daniels, Dielectric Relaxation, Academic Press, New York, 1967
24. T. T. Meek, *J. Mat. Sci. Lett.*, **6**, 638 (1987)
25. F. Rodriguez, Principios de Sistemas de Polimeros, Segunda Edición, Manual Moderno, México, 1984.
26. R. G. Kloeffler, Electronica Industrial y Control, Ed. CECSA, Décimo Primera Impresión, México, 1981.
27. R. F. Schiffmann, *Food Tech.*, 94, June (1986)
28. R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Lett.*, **27**(3) 279 (1986)
29. R. J. Ciguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, G. Majetich, *Tetrahedron Lett.*, **27**(41) 4945 (1986)
30. R. J. Ciguere, A. M. Namen, B. O. Lopez, A. Arepally, D. E. Ramos, G. Majetich, J. Defauw, *Tetrahedron Lett.*, **28**(52) 6553 (1987)
31. R. N. Gedye, F. E. Smith, K. C. Westaway, *Can. J. Chem.*, **66**, 17 (1988)
32. R. N. Gedye, F. E. Smith, K. C. Westaway, *Educ. in Chem.*, (25) **55** (1988)
33. Wei-Che. Sun, P. M. Guy, J. H. Jahngen, E. F. Rossomando, E. G. E. Jahngen, *J. Org. Chem.*, **53**(18) 4414 (1988)
34. A. B. Alloum, B. Labiad, D. Villemin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 386
35. E. Gutierrez, A. Loupy, G. Bram, E. R. Hitzky, *Tetrahedron Lett.*, **30**(8) 945 (1989)
36. G. Bram, A. Loupy, M. Majdoub, E. Gutierrez, E. R. Hitzky, *Tetrahedron*, **45**(15) 5167 (1990)
37. E. G. E. Jahngen, R. R. Lentz, P. S. Pesheck, P. H. Sackett., *J. Org. Chem.*, **55**(10) 3406 (1990)



38. R. N. Gedye, W. Rank, K. C. Westaway, *Can. J. Chem.*, **69**, 706 (1991)
39. S. T. Chen, S. H. Chiou, K-T. Wang, *J. Chem. Soc. Chem., Commun.*, (1990) 807
40. J. Berlan, P. Giboreau, S. Lefeuvre, C. Marchand, *Tetrahedron Lett.*, **32(21)** 2363 (1991)
41. S. D. Pollington, G. Bond, R. B. Moyes, D. A. Whan, J. P. Candlin, J. R. Jennings, *J. Org. Chem.*, **56(3)**, 1313 (1991)
42. S. Bari, A. K. Bose, A. G. Chaudhary, M. S. Manhas, V. S. Raju, E. W. Robb, *J. Chem. Educ.*, **69(11)** 938 (1992)
43. J. Palacios, J. Sierra, M. P. Rodriguez, *New Polymeric Mater.*, **3(4)** 273 (1992)
44. J. Palacios, Comunicación Privada, 1994
45. G. C. Pimentel, A. L. McClellan, The Hydrogen Bond, W. H. Freeman Co., San Francisco, 1960
46. J. B. Hasted, In Water a Comprehensive Treatise, Ed. por F. Franks, Plenum, New York, Vol. 2, 1972
47. H. Grant, R. J. Sheppard, *J. Chem. Phys.*, **60(5)** 1792 (1974)
48. J. E. Anderson, *J. Chem. Phys.*, **47(12)** 4879 (1967)
49. A. Geiger, F. H. Stillinger, A. Rahman, *J. Chem. Phys.*, **70(9)** 4185 (1979)
50. H. E. Stanley, J. S. Teixeira, *J. Chem. Phys.*, **73(3)** 3404 (1980)
51. M. Mezei, D. L. Beveridge, *J. Chem. Phys.*, **74(1)** 622 (1981)
52. R. L. Blumberg, H. E. Stanley, A. Geiger, P. Mausbach, *J. Chem. Phys.*, **80(10)** 5230 (1984)
53. D. Bertolini, M. Cassettari, M. Ferrario, G. Salvetti, P. Grigolini, *J. Chem. Phys.*, **81(12)** 6214 (1984)
54. N. Ohtomo, K. Tokiwano, K. Arakawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54(8)** 1802 (1981)
55. N. Ohtomo, K. Tokiwano, K. Arakawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55(9)** 2788 (1982)
56. W. L. Jorgensen, *Chem. Phys. Lett.*, **70(2)** 326 (1980)
57. T. H. T. van Kalleveen, H. A. Buckmaster, *Can. J. Chem.*, **66**, 672 (1988)
58. H. P. Schwan, R. J. Sheppard, E. H. Grant, *J. Chem. Phys.*, **64(5)** 2257 (1976)

59. U. Kaatze, *J. Chem. Eng. Data*, **34**, 371 (1989)
60. O. Barajas, H. A. Buckmaster, *J. Phys.: Condens. Matter*, **4**, 8671 (1992)
61. J. Barthel, K. Bachhuber, R. Buchner, H. Hetzenauer, *Chem. Phys. Lett.*, **165**(4) 369 (1990)
62. B. M. Fung, T. M. McGaughy, *J. Chem. Phys.*, **65**(8) 2970 (1976)
63. S. Goldman, C. Joslin, *J. Phys. Chem.*, **97**(47), 12349 (1993)
64. J. Montrose, J. A. Bucaro, J. Marshall-Coakley, T. A. Litovitz, *J. Chem. Phys.*, **60**(12) 5025 (1974)
65. J. Walker, *Scient. Am.*, February, 134 (1987)
66. J. D. Hoffman, C. P. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 431 (1949)
67. R. J. W. Le Fèvre, A. J. Williams, *J. Chem. Soc.*, 108 (1960)
68. M. W. Sagal, *J. Chem. Phys.*, **36**(9) 2437 (1962)
69. C. Brot, M. Magat, *J. Chem. Phys.*, **39**, 841 (1963)
70. W. Dannhauser, L. W. Bahe, *J. Chem. Phys.*, **40**(10) 3058 (1964)
71. S. K. Garg, C. P. Smyth, *J. Phys. Chem.*, **69**(4) 1294 (1965)
72. W. Dannhauser, L. W. Bahe, R. Y. Lin, A. F. Flueckinger, *J. Chem. Phys.*, **43**(1) 257 (1965)
73. S. H. Glarum, *J. Chem. Phys.*, **33**, 639 (1960)
74. W. Dannhauser, *J. Chem. Phys.*, **48**(5) 1911 (1968)
75. W. Dannhauser, *J. Chem. Phys.*, **48**(5) 1918 (1968)
76. G. P. Johari, W. Dannhauser, *J. Phys. Chem.*, **72**(9) 3273 (1968)
77. J. E. Anderson, P. A. Fryer, *J. Chem. Phys.*, **50**(9) 3784 (1969)
78. J. E. Anderson, *J. Chem. Phys.*, **51**(8) 3578 (1969)
79. P. Bordewijk, F. Gransch, C. F. Böttcher, *J. Phys. Chem.*, **73**(10), 3255 (1969)
80. W. Dannhauser, R. Guerinand, A. F. Flueckinger, *J. Chem. Phys.*, **52**, 6447 (1970)
81. L. Glasser, J. Crossley, C. P. Smyth, *J. Chem. Phys.*, **57**(9) 3977 (1972)
82. R. Minami, K. Itoh, H. Takahashi, K. Higasi, *J. Chem. Phys.*, **73**(7) 3396 (1980)
83. D. Bertolini, M. Cassettari, G. Salvetti, *J. Chem. Phys.*, **78**(1) 365 (1983)

84. J. C. Dore, J. Teixeira, Hydrogen Bonded Liquids, Klumer Academic Pub., 1991,  
Netherlands
85. W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 543 (1980)
86. T. Shinomiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**(11) 3643 (1989)
87. H. Mandal, D. G. Froot, M. Habibullah, L. Humeniuk, S. Walker., *J. Chem. Soc., Faraday  
Trans.*, **1 85**(9) 3045 (1989)
88. W. R. Fawcett, *Chem. Phys. Lett.*, **199**(1) 153 (1992)
89. Portland DMR-141, Manual de Operación Portland Co., México, D. F., 1989
90. D. R. Baghurst, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 674 (1992)
91. K. W. Watkins, *J. Chem. Educ.*, **60**(12) 1043 (1983)
92. L. C. Valverde, "Polimerización de Estireno en Emulsión Iniciada por Microondas",  
Tesis, Facultad de Química, UNAM, 1993
93. J. Jow, M. C. Hawley, M. C. Finzel, *Rev. Sci. Instrum.*, **60**(1) 96 (1989)
94. M. F. Iskander, *MRS. Bulletin*, November, 30 (1993)
95. NASA, Jet Propulsión Research Laboratory, 4800, Oak. Grove Drive, Pasadena Cal., 1996
96. W. H. Hayt Jr., Engineering Electromagnetics, McGraw-Hill, New York, 1981
97. Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemical Data Compilation American  
Institute of Chemical Engineers, AIChE, T. E. Daubert, R. P. Danner, Hemisphere  
Publishing Co., New York, 1989
98. A. A. Maryott, "Table of Dielectric Constants of Pure Liquids", Nat. Bur. Standar, Circular  
514, 1951
99. J. A. Dean, Lange's Handbook of Chemistry, Fourteenth Edition, McGraw-Hill, New York,  
1992
100. A. L. McClellan, Tables of Experimental Dipole Moments, San Francisco, W. H. Freeman  
1963
101. H. Sato, T. Koshii, H. Takahashi, K. Higasi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**(4) 1317 (1975)

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

## AGRADECIMIENTOS

Ante todo gracias a quien haya podido llegar hasta este punto ya sea por error, por insomnio, por morbo o por simple curiosidad, sin haber bostezado, yo no pude. y Quien crea que no fue aludido: es que así fue planeado; sin embargo es posible que me haya olvidado de alguien por lo que dejo el siguiente espacio para que coloque su nombre y

motivos: \_\_\_\_\_

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**GRACIAS**

DEDICO ESTA TESIS A CUATRO PERSONAS QUE AMO  
PROFUNDAMENTE LO QUE PUEDO DECIR ECERCA DE ELLAS ES  
DEMASIADO QUE NO CABRIA EN ESTA HOJA

AMI MAMA  
GENOVEVA BRAVO REYES

A MI PAPA  
FRANCISCO DE LA MORA RIZO

A MI HERMANO  
RODRIGO DE LA MORA BRAVO

A TI  
MARIA GRACIELA DIAZ CORTES

ESTE TABAJO ESTUVO MUY TRIVIAL

**ESTA TESIS  
FUE IMPRESA POR EL  
SR. VICTOR ZARATE T.  
ATENCION PERSONAL**

**REP. DE CUBA 99 DESP. 9  
COL. CENTRO C.P. 06010**

**PRESUPUESTOS  
AL TEL. PART. 649-02-51  
HORARIO 7:00 A 9:00 HRS.  
Y 21:00 A 23:00 HRS.**

**DE LUNES A SABADO  
DE 11:00 A 19:00 HRS.  
FAVOR DE PEDIR LE COMUNIQUEN  
CON EL SR. VICTOR ZARATE T.  
AL TEL. 521-20-73**