

Aplicación del modelo de Cole - Davidson a la caracterización dieléctrica de cera de abejas contaminada con parafina.

Carlos R. Juárez⁽¹⁾ – Magdalena Mechetti⁽²⁾

(1) *Facultad de Ciencias Exactas y Tecnologías, Universidad Nacional de Santiago del Estero.*
jucarlosram@hotmail.com

(2) *Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, Universidad Nacional de Tucumán.*
mechetti@arnet.com.ar

RESUMEN: Se ha realizado una caracterización dieléctrica de muestras de cera de abejas *Apis Mellifera* contaminada con parafina utilizando la técnica de espectroscopía de impedancia. El estudio se efectuó sobre muestras de cera de colmenas ubicadas en tres localidades de la provincia de Santiago del Estero. Las mediciones se efectuaron en el rango entre 1 KHz y 100 KHz. Luego de efectuadas las mediciones estas fueron representadas mediante el modelo de Cole – Davidson. Los resultados muestran una correspondencia que podría considerarse favorable para considerar al método empleado como complementario para el control de calidad de la cera de abejas.

1. INTRODUCCION

El presente trabajo es una continuación de los estudios emprendidos sobre caracterización dieléctrica de cera de abejas *Apis Mellifera*. En reportes previos (Juárez & Mechetti, 2010, 2009) se mencionó a la espectroscopía de impedancias de baja frecuencia como una técnica no invasiva que se usa como método para caracterizar materiales y detectar la presencia de sustancias diversas en la muestra analizada. Teniendo en cuenta que en la actividad apícola la cera de abeja es preparada en forma de planchas rectangulares con marcas de textura hexagonal (Krell 1996, Stefan 2009), de modo que a partir de ellas las abejas construyan su panal, y que durante la manufactura de la misma no se permiten aditivos (Maidana 2005) (Código Alimentario Nacional), es necesario controlar la calidad de este producto.

Los estudios de caracterización dieléctrica tienen como objetivo complementar las técnicas existentes que típicamente consisten en pruebas químicas (Maidana 2005) o pruebas de tipo cualitativo (Fröhlich 2000, Maidana 2005, Mulzac 1978, Orafai 1997, Portal Apícola).

Sobre los resultados obtenidos y presentados en trabajos anteriores (Juárez & Mechetti, 2010) en esta propuesta se analiza la aplicabilidad del modelo de Cole- Davison para el ajuste e interpretación de los valores experimentales. El

mismo es usado para representar en forma conjunta las componentes real e imaginaria de la permitividad en un diagrama de Argand (Mc Donald 1987, Albella 1984).

En este modelo se toma en cuenta la asimetría que puede aparecer en esta curva entre los valores de baja y alta frecuencia.

2. EXPERIMENTOS.

Las mediciones se efectuaron con un analizador de impedancias Solartron 1260 con una celda 1296 (Solartron 2003) con electrodo de 20 mm. El rango del analizador es de 10 μ Hz a 32 MHz; sin embargo, teniendo en cuenta que el material bajo estudio presenta comportamiento no lineal a bajas y altas frecuencias el rango de trabajo se acotó entre 1 KHz y 100 KHz. De esta manera se cubre el pico de relajación dieléctrica para la cera de abeja, tanto sin contaminar como contaminada, que se encuentra en el orden de los 10 KHz.

Las muestras estudiadas fueron elaboradas en series de los siguientes espesores 4.00 ± 0.05 mm, 4.80 ± 0.05 mm, 5.60 ± 0.05 mm y 7.20 ± 0.05 mm. Todas con forma de disco de 30.00 ± 0.05 mm de diámetro. Las series se prepararon con ceras de diferentes orígenes correspondientes a tres localidades de la provincia de Santiago del Estero: El Alambrado (M1), Los Núñez (LN) y El Simból

(ES), caracterizadas distintas especies de flora. Se consideraron en cada caso, muestras en estado natural (sin contaminación) y contaminadas con 1% y 5% de parafina respectivamente.

Los parámetros eléctricos medidos fueron, las capacitancias en paralelo C_p y en serie C_s ; las resistencias en paralelo R_p y en serie R_s ; la impedancia Z y ángulo de fase θ . A partir de estos parámetros se determinaron la conductividad y la permitividad compleja usando las siguientes relaciones:

$$\sigma = \frac{m_r}{(m_r^2 + m_x^2)} \frac{d}{A} \quad (1)$$

$$\varepsilon' = \frac{m_x}{(m_r^2 + m_x^2)} \frac{d}{A} \frac{1}{\omega \varepsilon_0} \quad (2)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\sigma)}{\omega \varepsilon_0} \quad (3)$$

En las ecuaciones anteriores m_r y m_x representan las pendientes en las gráficas de resistencia y reactancia en función del espesor d de la muestra, respectivamente; A es el área del electrodo activo; σ es la conductividad real; ε' y ε'' son las componentes real e imaginaria de la permitividad. Estas ecuaciones se obtienen teniendo en cuenta que las relaciones $R(d)$ y $X(d)$ son lineales, (Brito et al, 2007).

Para la obtención de la ecuación (3) también debe considerarse una conductividad generalizada (Brito et al, 2007):

$$\sigma^* = \sigma_0 + j \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' \quad (4)$$

donde σ_0 es la conductividad a frecuencia nula. En las sustancias estudiadas, los valores de σ_0 resultaron ser muy bajos, del orden de 10^{-9} S, manteniéndose casi constantes hasta frecuencias del orden 10 KHz, por lo cual esta conductividad puede ser considerada despreciable a los efectos del cálculo. De este modo la conductividad, en módulo, puede escribirse:

$$\sigma = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' \quad (5)$$

de la cual:

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \quad (6)$$

Para el modelo Cole – Davison se emplean las ecuaciones de las componentes de la permitividad (Coelho 1979, Billmeyer 1975, Lynch 1990):

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos \beta y (\cos y)^\beta \quad (7)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \operatorname{sen} \beta y (\cos y)^\beta \quad (8)$$

en donde

$$y = \operatorname{tg}^{-1}(\omega \tau) \quad (9)$$

y además $0 < \beta \leq 1$. De estas ecuaciones pueden obtenerse las correspondientes al modelo Debye con $\beta = 1$.

3. RESULTADOS

Representando en diagramas de Argand los valores de ε' y ε'' calculados por las expresiones (1) a (3), se obtienen las curvas de las Fig.s 1 a 6, donde se evidencia cierta asimetría (fenómenos de relajación asimétricos) hacia las bajas frecuencias. Es en estos casos, propios de materiales orgánicos polares formados por cadenas largas y conductividad debida a portadores de carga libres despreciable, que el modelo empírico de Cole- Davison resulta ser apropiado. Ajustando las curvas con el modelo de Cole Davison, se obtiene una curva representativa que tiene en cuenta asimetrías propias del sistema. Estas asimetrías se deben al diferente comportamiento del medio en alta y baja frecuencia. Un resumen de los parámetros característicos propios de este modelo se presenta en la siguiente tabla.

Tabla 1. Parámetros característicos del modelo Cole Davison para todas las series de muestras estudiadas. Muestra sin contaminar (Nat); contaminada con parafina al 1 % (P 1%); contaminada con parafina al 5 % (P 5%).

		ε_s	ε_∞	β	f [KHz]	τ [μ s]
M1	Nat.	3.20	2.91	0.8	15.85	63.09
	P 1%	3.16	2.78	0.5	12.59	79.43
	P 5%	2.98	2.67	0.45	12.59	79.43
LN	Nat.	3.29	2.89	0.65	15.85	63.09
	P 1%	3.16	2.73	0.43	15.84	63.13
	P 5%	3.03	2.66	0.41	15.84	63.13
ES	Nat.	3.31	2.76	0.35	15.85	63.09
	P 1%	3.24	2.70	0.35	12.59	79.43
	P 5%	3.24	2.70	0.35	12.58	79.49

A continuación se presenta la serie de figuras que resultan para los casos extremos (Nat y 5%) usando este modelo en las series M1, LN y ES.

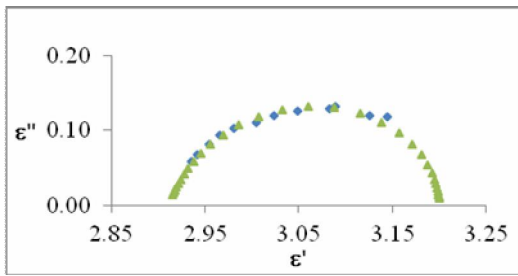


Figura 1. ♦ Diagrama de Argand para muestra M1 en estado natural. ▲ Modelo de Cole Davidson.

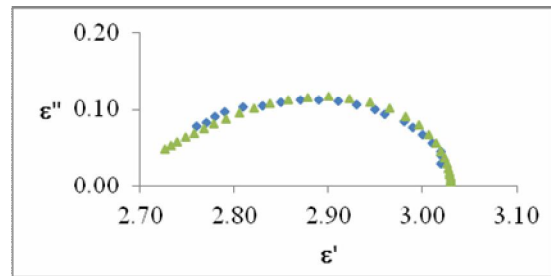


Figura 4. ♦ Diagrama de Argand para muestra LN con 5% de parafina. ▲ Modelo de Cole Davidson.

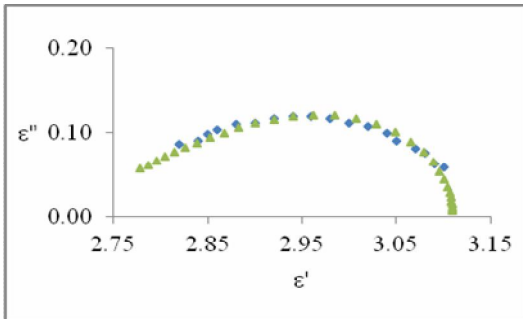


Figura 2. ♦ Diagrama de Argand para muestra M1 con 5% de parafina. ▲ Modelo de Cole Davidson.

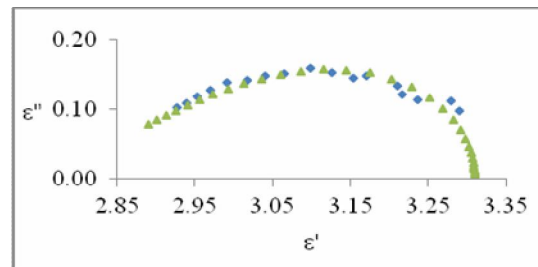


Figura 5. ♦ Diagrama de Argand para muestra ES en estado natural. ▲ Modelo de Cole- Davidson.

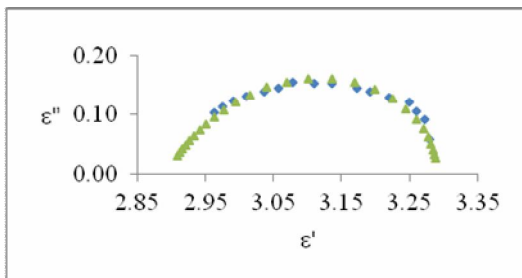


Figura 3. ♦ Diagrama de Argand para muestra LN en estado natural. ▲ Modelo de Cole Davidson.

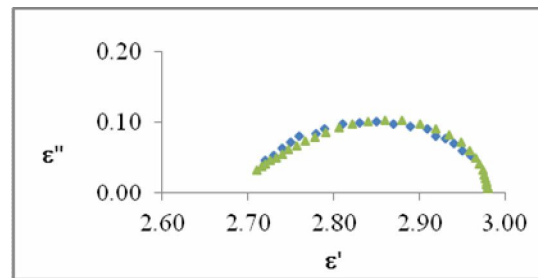


Figura 6. ♦ Diagrama de Argand para muestra ES con 5% de parafina. ▲ Modelo de Cole Davidson.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Las figuras obtenidas para el modelo de Cole Davidson se ajustan a los puntos obtenidos a partir de las mediciones. Se observa que los valores de permitividad estática y de alta frecuencia disminuyen con la concentración. También se observa una disminución del parámetro β que caracteriza la curva. Para confirmar esta tendencia se hicieron mediciones posteriores a concentraciones más elevadas de contaminación con parafina. Esto se realizó sobre material del tipo M1. Se prepararon series de muestras al 20%, 35% y 50% de contaminación. Los resultados, en cuanto al parámetro β correspondiente a cada caso, se representan en la siguiente tabla.

Tabla 2. Valores del parámetro β correspondiente al modelo de Cole Davidson en función del porcentaje de contaminación con parafina.

% Parafina	β
0	0.8
1	0.5
5	0.45
20	0.42
35	0.39
50	0.37

En la Fig. 7 se representa el comportamiento del parámetro β con el contenido de parafina.

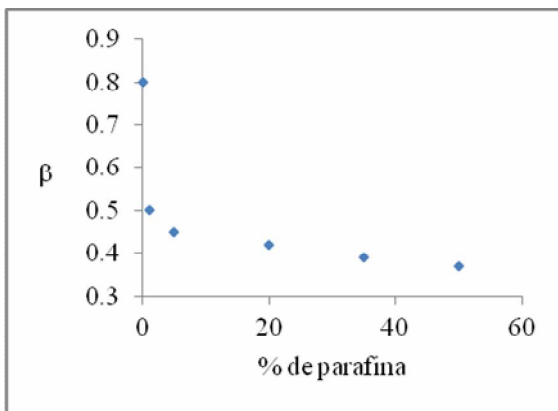


Figura 7. Parámetro β en función del porcentaje de contaminación de parafina.

Con los valores de la Tabla 2 se buscó una función empírica que permita efectuar un ajuste. La función encontrada fue la siguiente:

$$\beta = 0.34 * e^{-2.1 * C} + 0.24 * e^{-0.01 * C} + 0.22 \quad (10)$$

En la ecuación (10) C es el porcentaje de contaminación con parafina, tal como se muestra en la Tabla 2. El ajuste se efectuó con el software LabFit y un factor de correlación de $R^2 = 0.99$. En la Fig. 8 se muestra la gráfica obtenida luego del ajuste, tal como la muestra el software LabFit.

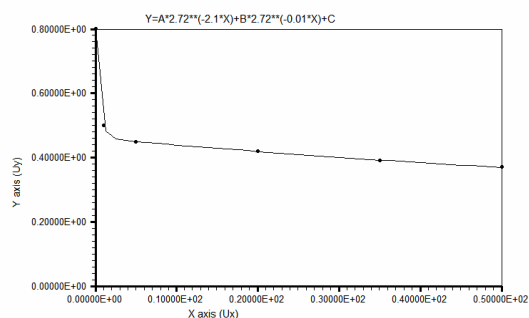


Figura 8. Curva de ajuste del parámetro β del modelo de Cole Davidson aplicado.

CONCLUSIONES.

Se puede decir que, en el rango de frecuencias estudiado es aplicable el modelo de Cole Davidson, con un buen ajuste de las curvas a los puntos medidos.

La disminución del parámetro β indica un aumento de la asimetría que bien podría considerarse un indicador del grado de contaminación de la muestra. Esta disminución es muy marcada si se comparan muestras en estado natural y con una contaminación baja de parafina. Luego, a medida que aumenta el grado de contaminación la disminución es mucho más suave.

AGRADECIMIENTOS.

- A la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnologías de la Universidad Nacional de Santiago del Estero.
- A la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología de la Universidad Nacional de Tucumán.
- Al Consejo de Investigaciones de la UNT.

REFERENCIAS.

- Albella Martín J. M., Martínez Duart J. M.; Marcombo Boixareu Editores, *Física de Dieléctricos* 1984
- Brito P., Mechetti M., Gotter M. *Low Frequency Permittivity and Conductivity of Essential Lemon Oil – Journal of Essential. Oil Research.*, 19, 202–205; 2007.
- Coelho, R., *Physics of Dielectrics for the Engineer*, Elsevier, 1978.
- Fröhlich, B., Riederer, M., Tautz, J., *Comb wax discrimination by honeybees tested with the proboscis extension reflex*, J. of Experimental Biology 203, 1581-1587, 2000.
- Hill, N., Vaughan, W., Price, A., Davies, M., *Dielectric Properties and Molecular Behaviour*, Van Nostrand Reinhold Co., London, 1969.
- Honda M., *The impedance measurement handbook. A guide to measurement technology and techniques*. Hewlett Packard, Yokogawa, Japan (1989).
- Juárez C., Mechetti M., Espectroscopía de Impedancias Aplicada al Control de Calidad de Cera de Abejas. – VI Jornadas de Ciencia y Tecnología de las Facultades de Ingeniería del NOA – Investigaciones en Facultades de Ingeniería del NOA- 2010 - Pag.318-322.- ISSN: 3367-5072.
- Krell R., *Value-added products from beekeeping*, Chapter 4, FAO Agricultural Services Bulletin N° 124; Food and Agricultural Organization of the United Nations Rome 1996. –
- Lynch, Ch.T., *Practical Handbook of Materials Science*, CRC Press Inc., Florida, 1990.
- Maidana J. F. - *Cera de Abejas. Composición, Constantes Físico Químicas y Detección de Adulteraciones*. – CEDIA, FAyA , UNSE (2006)
- Mulzac, H., *Practical Beekeeping for the Developing World*, 1978.
- Orafai,H., Farzadipoor, A., *Quality Control of Creaming Capability of Iranian Bees Waxes*, Iranian J. of Basic Medical Sci. 1():34-41, 1997;
- Portal Apícola; Apicultura y Ciencia [http://www.todomiell.net/notas/talleres/articulo_taller.php?get_notas_id=269&get_notas_titulo=Cera:-Control-de-calidad-\(parte-1\)](http://www.todomiell.net/notas/talleres/articulo_taller.php?get_notas_id=269&get_notas_titulo=Cera:-Control-de-calidad-(parte-1))
- Ross Macdonald, J., *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 1987.
- Solartron Analytical. Roxboro Group Company. 1260. Impedance/Gain-Phase Analyzer. Operating Manual. 1996.
- Solartron Analytical. Roxboro Group Company. 1296 Dielectric Interface. User Guide. 2003.
- Stefan Bogdanov. Bee Product Science. Beeswax: Production, Properties Composition and Control.
- Silva P. S. W, Silva P. S. S., LAB Fit. Curve Fitting Software V 7.2.48, Editora Universitaria – Universidad Federal Campina Grande – Brazil – (1999-2011)