

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Ingeniería Química

**DINÁMICA DE RELAJACIÓN EN FASE AMORFA DE DOS  
COMPUESTOS ORGÁNICOS**



**Memoria y Anejos**

**Autor:** Álex Pérez Valmaseda  
**Director:** Michela Romanini  
**Co-Director:** Roberto Macovez  
**Convocatoria:** Junio de 2021



## Resum

L'objectiu experimental d'aquest treball és l'estudi de la dinàmica i l'estabilitat de dos compostos: el 2-bencilfenol, un reactiu utilitzat per la síntesis d'altres compostos a la indústria química, i el mitotane, un fàrmac utilitzat a la indústria farmacèutica generalment pel tractament de malalties associades a alteracions hormonals. Per a dur a terme aquest estudi es realitzen fonamentalment dues tècniques experimentals, la calorimetria diferencial d'escombrat (DSC) i la tècnica d'espectroscòpia dielèctrica. La tècnica de la calorimetria diferencial d'escombrat es una tècnica termoanalítica que s'ha utilitzat per identificar i estudiar les transformacions físiques que es tenen lloc en un compost en funció de la temperatura, el valor de la variació entàlpica associada als canvis de fase i les temperatures a les que es produeixen aquestes transformacions. La tècnica de l'espectroscòpia dielèctrica s'utilitza per mesurar les propietats dielèctriques del compost i la dinàmica de relaxació en un rang de freqüències determinat. D'aquesta manera es pot registrar el temps de resposta (temps de relaxació) dels dipòls presents la substància per reorientar-se en la direcció del camp elèctric aplicat sobre la mostra en qüestió. Es pot conèixer la dinàmica de la fase amorfa d'un compost a partir dels temps de relaxació i la seva dependència amb la temperatura. Els resultats mostren dos pics de relaxació pel 2-bencilfenol: un lligat a la relaxació primària  $\alpha$  i un pic lligat a la relaxació secundària  $\beta$ . Pel mitotane els resultats obtinguts mostren tres pics de relaxació diferents: Un pic de relaxació primària  $\alpha$  i dos pics de relaxació secundària  $\beta$  i  $\gamma$ . A la present literatura s'interpreten i es discuteixen les possibles causes de l'origen d'aquests pics a partir dels resultats i l'anàlisi de l'estructura molecular del compost. Finalment, s'ha decidit introduir un estudi de la cinètica de la cristal·lització dels dos compostos, a causa de la recurrència de l'aparició d'aquest fenomen durant l'estudi de la fase amorfa. Per a dur a terme aquest estudi s'ha examinat el procés de cristal·lització per les dues substàncies a dues temperatures diferents, de manera que es pot comparar la morfologia dels cristalls formats i els mecanismes de cristal·lització en funció de la temperatura.

## Resumen

El objetivo experimental de este trabajo es el estudio de la dinámica y la estabilidad de dos compuestos: el 2-bencilfenol, un reactivo utilizado para la síntesis de otros compuestos en la industria química, y el mitotano, un fármaco utilizado en la industria farmacéutica generalmente para el tratamiento de enfermedades asociadas a alteraciones hormonales. Para llevar a cabo este estudio se realizan fundamentalmente dos técnicas experimentales, la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la técnica de espectroscopia dieléctrica. La técnica de la calorimetría diferencial de barrido es una técnica termoanalítica que se ha utilizado para identificar y estudiar las transformaciones físicas que se dan en un compuesto en función de la temperatura, el valor de la variación entálpica asociada a los cambios de fase y las temperaturas a las que se llevan a cabo dichas transformaciones. La técnica de la espectroscopia dieléctrica se utiliza para medir las propiedades dieléctricas del compuesto y la dinámica de relajación en un rango de frecuencias determinado. De esta manera se puede registrar el tiempo de respuesta (tiempo de relajación) de los dipolos presentes en una sustancia para reorientarse en la dirección del campo eléctrico alterno aplicado sobre la muestra en cuestión. Se puede conocer la dinámica de la fase amorfa de un compuesto a partir de los tiempos de relajación y su dependencia con la temperatura. Los resultados muestran dos picos de relajación para el 2-bencilfenol: Uno ligado a la relajación primaria  $\alpha$ , asociada al movimiento cooperativo de las moléculas y uno ligado a la relajación secundaria  $\beta$ , del cual se estudia y se discute su origen. Para el mitotano los resultados obtenidos muestran tres picos de relajación diferentes: Un pico de relajación primario  $\alpha$  y dos picos de relajación secundarios  $\beta$  y  $\gamma$ . En la presente literatura se interpretan y se discuten las posibles causas del origen de estos picos a partir de los resultados y el análisis de la estructura molecular del compuesto. Finalmente, se ha decidido introducir un estudio de la cinética de la cristalización de ambos compuestos, debido a la recurrencia de la aparición de este fenómeno durante el estudio de la fase amorfa. Para llevar a cabo este estudio se ha examinado el proceso de cristalización para las dos sustancias a dos temperaturas distintas, pudiendo comparar de esta manera la morfología de los cristales formados y los mecanismos de cristalización en función de la temperatura.

## Abstract

The experimental objective of this work is the study of the dynamics and stability of two compounds: 2-benzylphenol, a reagent used for the synthesis of other compounds in the chemical industry, and mitotane, a drug used in the pharmaceutical industry generally for the treatment of diseases associated with hormonal alterations. To carry out this study, two experimental techniques are mainly carried out: the differential scanning calorimetry (DSC) and the dielectric spectroscopy technique. The technique of differential scanning calorimetry is a thermoanalytic technique that has been used to identify and study the physical transformations that occur in a compound as a function of temperature, the value of the entropic variation associated with phase changes and the temperatures at which these transformations are carried out. The dielectric spectroscopy technique is used to measure the dielectric properties of the compound and the relaxation dynamics in a given frequency range. In this way it is possible to register the response time (relaxation time) that it takes the dipoles present in a substance to reorient in the direction of the alternating electric field applied on the sample. The dynamics of the amorphous phase of a compound can be known from relaxation times and their dependence on temperature. The results show two peaks of relaxation for 2-benzylphenol: One linked to primary relaxation  $\alpha$ , associated with the cooperative movement of molecules and the other one linked to secondary relaxation  $\beta$ , of which its origin is studied and discussed. For mitotane the results obtained show three different relaxation peaks: A primary relaxation peak  $\alpha$  and two secondary relaxation peaks  $\beta$  and  $\gamma$ . In the present literature the possible causes of the origin of these peaks are interpreted and discussed from the results and analysis of the molecular structure of the compound. Finally, it has been decided to introduce a study of the kinetics of the crystallization of both compounds, due to the recurrence of the appearance of this phenomenon during the study of the amorphous phase. In this study it has been examined the crystallization process for the two substances at two different temperatures, being able to compare in this way the morphology of the crystals formed and the crystallization mechanisms depending on the temperature.

## Agradecimientos

Agradezco a mi directora del TFG Michela Romanini el esfuerzo, la dedicación y la paciencia que ha tenido conmigo durante todo el desarrollo del proyecto.

Al codirector del proyecto, Roberto Macovez por la amabilidad y la disponibilidad que ha mostrado incluso cuando he tenido alguna duda ajena al proyecto.

Finalmente, agradezco a mis padres, mi pareja Gemma y mi profesor del instituto Ricard Cámara por ser pilares fundamentales en mi vida y haberme motivado a confiar en mí mismo durante toda la etapa del grado universitario.

## Índice

RESUM	I
RESUMEN	II
ABSTRACT	III
AGRADECIMIENTOS	IV
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>7</b>
1.1. EL ESTADO VÍTREO	8
1.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS	9
1.2.1. 2-BENCILFENOL	9
1.2.2. MITOTANO	10
1.3. ALCANCE DEL PROYECTO	11
<b>2. ESPECTROSCOPIA DIELECTRICA</b>	<b>12</b>
2.1. EFECTO DE UN MATERIAL DIELECTRICO ENTRE UN CONDENSADOR DE PLACAS PARALELAS	12
2.2. POLARIZACIÓN	13
2.3. RESPUESTA DINÁMICA DE UN MATERIAL DIELECTRICO SOMETIDO A UN CAMPO ELÉCTRICO DEPENDIENTE DEL TIEMPO	15
2.4. TIEMPO DE RELAJACIÓN DIELECTRICO	17
2.4.1. DEPENDENCIA DEL TIEMPO DE RELAJACIÓN CON LA TEMPERATURA	18
2.4.2. TIPOS DE RELAJACIÓN	19
2.4.3. ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA DINÁMICA EN EL COMPUESTO DIELECTRICO	20
2.4.4. MODELOS MATEMÁTICOS	22
2.5. CRISTALIZACIÓN	26
<b>3. DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC)</b>	<b>32</b>
<b>4. RESULTADOS</b>	<b>35</b>
4.1. DETALLES EXPERIMENTALES EN EL DSC	35
4.2. DETALLES EXPERIMENTALES EN LA ESPECTROSCOPIA DIELECTRICA	35
4.3. TERMODINÁMICA Y DINÁMICA DE LA FASE AMORFA	37
4.3.1. RESULTADOS EN EL DSC	37
4.3.2. RESULTADOS EN LA ESPECTROSCOPIA DIELECTRICA	39
4.4. RESULTADOS EN EL ESTUDIO DE LA CRISTALIZACIÓN	53
<b>5. ANÁLISIS DEL IMPACTO MEDIOAMBIENTAL</b>	<b>65</b>
<b>6. CONCLUSIONES</b>	<b>69</b>
<b>7. ANÁLISIS ECONÓMICO</b>	<b>71</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>75</b>
<b>ANEJO A</b>	<b>77</b>
<b>ANEJO B</b>	<b>83</b>





## 1. INTRODUCCIÓN

La biodisponibilidad es un concepto farmacocinético que hace referencia a la velocidad y la fracción de la dosis administrada de un fármaco que alcanza su diana terapéutica. Generalmente los fármacos son almacenados en su forma sólida cristalina, por lo que las moléculas del compuesto están empaquetadas en redes ordenadas que corresponde al mínimo de energía libre del sistema. Por este motivo la solubilidad en líquidos de los fármacos en fase cristalina no suele ser muy alta y, en consecuencia, la biodisponibilidad del mismo se ve mermada. Sin embargo, existe la posibilidad de administrar estos mismos fármacos en una fase con aspecto sólido, pero con propiedades físicas similares a la de los líquidos, y en concreto energía libre mayor, de manera que esta solubilidad aumente, la biodisponibilidad mejore y las dosis de los medicamentos administrados puedan disminuirse. Este estado de la materia es conocido como fase vítrea o fase amorfa, en la cual las moléculas no tienen posiciones totalmente definidas como pasa también en los líquidos, pero su movimiento es tan lento que, en la escala de tiempo normal de la experiencia humana o de un experimento de laboratorio, la respuesta del sistema es análoga a la de la fase sólida cristalina. No obstante, la fase vítrea es una fase metaestable, por lo que tiende espontáneamente a convertirse en la fase cristalina y cualquier variación, por ejemplo, en la presión o la temperatura, puede comportar alteraciones en la energía interna del compuesto que deriven en su cristalización. Por esta razón es importante estudiar en qué condiciones la fase amorfa se mantiene estable y no cristaliza a otras fases en que la solubilidad es menor.

Para entender las propiedades fisicoquímicas de la fase vítrea, es importante comprender que la materia ordinaria está constituida por moléculas que interactúan entre ellas mediante fuerzas intermoleculares cuya intensidad, que depende de la distancia entre ellas, determinan la mayoría de las propiedades de las fases condensadas.

Las distancias y fuerzas intermoleculares tienen dependencia con la temperatura. A temperaturas altas estas fuerzas son casi inapreciables y las moléculas interactúan entre ellas solamente mediante colisiones ocasionales, dando lugar a la fase gaseosa. Si se disminuye esta temperatura, la energía cinética de las moléculas disminuye y estas fuerzas de atracción ganan importancia, haciendo que las correlaciones entre las moléculas comiencen a ser apreciables, hasta ser bastante estables como para formar la fase líquida. La relación entre las fuerzas atractivas y repulsivas de la molécula definirán las posiciones relativas que tienen las moléculas del compuesto. Por lo que la energía térmica de las moléculas, que determina la distancia entre ellas y en consecuencia la intensidad de sus fuerzas atractivas, determinará propiedades como la densidad (volumen que ocupa la masa de las moléculas que conforman el compuesto).

Sin embargo, en fase líquida, la distancia entre las moléculas comporta que las fuerzas intermoleculares no sean lo suficientemente intensas como para definir totalmente la posición de las moléculas. Sino que su posición varía respecto las otras moléculas con un tiempo característico conocido como tiempo de relajación.

Este tiempo determinará la facilidad con la que fluirá un líquido cuando se le aplique un esfuerzo, es decir, determinará la viscosidad del material. Por tanto, a medida que la energía térmica disminuya, disminuirá la distancia entre las moléculas, los enlaces atractivos se irán intensificando y, por ende, su capacidad para fluir. Es decir, aumentará su viscosidad.

## 1.1. EL ESTADO VÍTREO

El estado vítreo es una fase metaestable que se puede dar cuando se enfría el líquido de forma suficientemente rápida para no dar tiempo a las moléculas de orientarse y empaquetarse para formar dominios (núcleos) del sólido ordenado (cristal), es decir, cuando se enfría rápidamente para evitar la nucleación de la fase cristalina. Por tanto, si se subenfria un líquido por debajo de la temperatura de fusión lo suficientemente rápido como para que no cristalice, se acabará llegando a una temperatura lo suficientemente baja como para que el desorden dinámico sea tan lento que pueda ser considerado desorden estático. Esta temperatura es conocida como temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y se define como la temperatura a la cual el tiempo característico de la relajación estructural se vuelve del orden de  $10^2$  s. Otra manera de caracterizar esta temperatura es la viscosidad: A la temperatura de transición vítrea la viscosidad dinámica aumenta hasta valores del orden de  $10^{13}$  Poises).

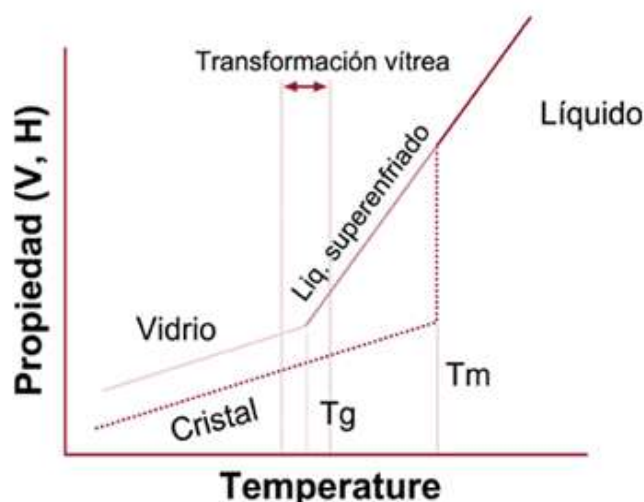


Figura 1: Gráfica de la disminución entálpica o de volumen específico respecto a la temperatura en los procesos de cristalización y de transición a fase vítrea. La pendiente del líquido subenfriado es mucho más pronunciada que la de la cristalización, por lo que a  $T_g$  se inicia la transformación a la fase vítrea. Fuente: [8] Romanini, Michela. 2015. "Relaxation Dynamics in Disordered Systems." TDX (Tesis Doctorals En Xarxa), July. <http://www.tdx.cat/handle/10803/317384>.

Sin embargo, a temperaturas ligeramente superiores a la de transición vítrea, propiedades como la capacidad calorífica a presión constante, el coeficiente de expansión térmica o la viscosidad, se asemejan mucho más a las propiedades de un compuesto líquido. Esto es un gran indicativo de la particularidad de la fase amorfa ya que, durante la transición vítrea, estos valores decrecen sumamente hasta valores similares a los de la fase cristalina.

Los vidrios no están formados a partir de una transición de fase a partir del líquido, sino que se podrían considerar líquidos fuera de equilibrio. Por este motivo, se pueden obtener distintos estados dentro de la misma fase amorfa, dependiendo de las características del compuesto y de la velocidad de enfriamiento a la que sea sometido.

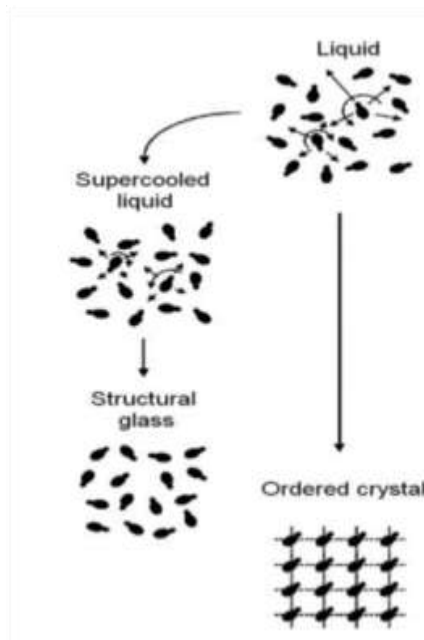


Figura 2: Posibles estructuras resultantes de subenfriar un líquido. Si las moléculas del vidrio mantienen el desorden posicional y la orientación se obtiene un vidrio estructural, sino se puede dar tiempo a la formación de núcleos cristalinos que acaben formando un cristal ordenado. Fuente: [8] Romanini, Michela. 2015. "Relaxation Dynamics in Disordered Systems." TDX (Tesis Doctorals En Xarxa), July. <http://www.tdx.cat/handle/10803/317384>

## 1.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

### 1.2.1. 2-BENCILFENOL

En el presente proyecto la primera muestra estudiada ha sido el 2-bencilfenol ( $C_{13}H_{12}O$ ), también conocido como 2-hidroxifenilmetano, se trata de un compuesto generalmente utilizado como reactivo para la síntesis del 2-bencilacetato, un éster utilizado generalmente en perfumería y como solvente de plástico y resina para aceites, barnices y tinta.

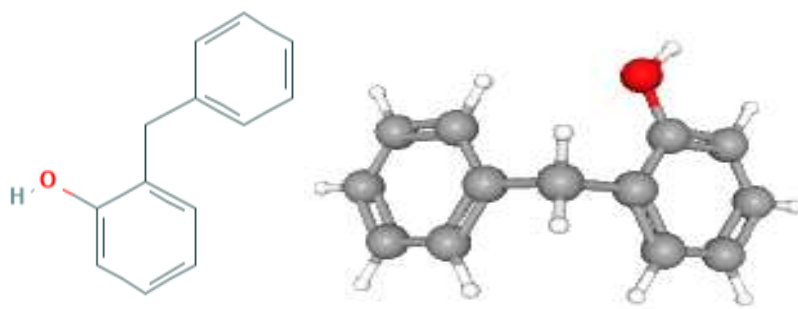


Figura 3: Estructura molecular del 2-bencilfenol. Fuente: PubChem

Su masa molecular es de 184.23 g/mol. Su temperatura de fusión a presión ambiental es de 294 K y la temperatura en la que se lleva a cabo la transición vítrea a presión ambiental para este compuesto es de alrededor de 220 K. Cabe destacar que la temperatura de ebullición del 2-bencilfenol es alrededor de 310 °C, mientras que el difenilmetano, que es la misma molécula, pero con un H en lugar del OH, tiene punto de ebullición mucho más bajo, a 264 °C.

### 1.2.2. MITOTANO

La segunda muestra tratada es el 2,4'-diclorodifenil -2,2-dicloroetano, más conocido comúnmente como mitotano o por su nombre comercial Lysodren ( $C_{14}H_{10}Cl_4$ ). Es un derivado del insecticida diclorofenil tricloroetano. Se trata de un medicamento utilizado para tratar un cáncer poco común de las glándulas suprarrenales cuando no puede resolverse mediante cirugía, que afecta a la producción de hormonas y, especialmente a la síntesis del cortisol. También se utiliza menos usualmente para tratar el síndrome de Cushing (afección en la cual el cuerpo produce cortisol en exceso).

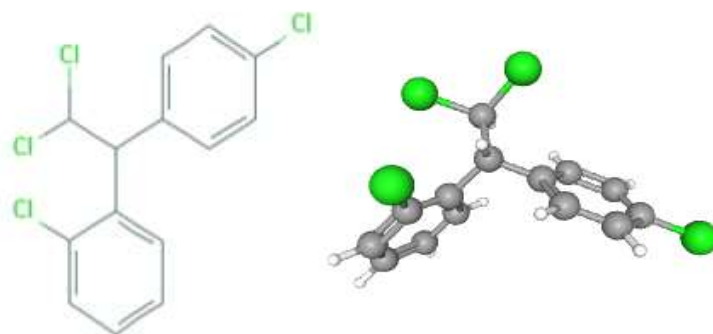


Figura 4: Estructura molecular del mitotano. Fuente: PubChem

El mitotano está formado por dos anillos aromáticos unidos mediante enlaces covalentes a un mismo etano, que tiene a su vez dos cloros enlazados en el mismo carbono gracias a enlaces covalentes polares. Cada uno de los anillos aromáticos tiene un enlace covalente entre un carbono y un cloro. Su masa molecular es de 320

g/mol y su temperatura de fusión a presión ambiental es de 350 K. La temperatura a la que comienza la transición vítrea a presión ambiental para este compuesto es de 246 K.

La ausencia de puentes hidrógeno en este compuesto es un valor añadido a la hora de escogerlo para el estudio de este trabajo, ya que la posibilidad de interacción entre moléculas a través de este enlace en el 2-bencilfenol, puede provocar alteraciones en los tiempos de respuesta a los estímulos del campo eléctrico.

### **1.3. ALCANCE DEL PROYECTO**

El objetivo principal de este proyecto es el análisis experimental de la dinámica y la estabilidad de la fase amorfa de dos compuestos a partir del estudio de los movimientos moleculares e intramoleculares generados por la dinámica reorientacional de los dipolos en los compuestos de interés en función de la temperatura. Sin embargo, el alcance del proyecto engloba más objetivos, descritos a continuación:

- Comprender los principios básicos de la espectroscopia dieléctrica.
- Estudiar los principios asociados al funcionamiento del equipo dieléctrico.
- Realizar un análisis comparativo de los resultados obtenidos con el DSC y la espectroscopia.
- Asociar la dinámica molecular de los compuestos a sus estructuras.
- Estudiar la fragilidad cinética de los compuestos para cuantificar la desviación de la dependencia de los tiempos de relajación con la temperatura respecto al modelo de Arrhenius.
- Analizar los procesos de cristalización que se llevan a cabo durante el estudio de la fase amorfa y estudiar la cinética de cristalización del líquido subenfriado.

## 2. ESPECTROSCOPIA DIELECTRICA

### 2.1. EFECTO DE UN MATERIAL DIELECTRICO ENTRE UN CONDENSADOR DE PLACAS PARALELAS

Los condensadores o capacitores son dispositivos ampliamente utilizados en electricidad y electrónica para el almacenamiento de carga y energía en los circuitos. La propiedad que caracteriza este almacenamiento es la capacidad eléctrica. La capacidad eléctrica se puede definir como la razón entre la carga ( $Q+$  en un portador y  $Q-$  en el otro) y la diferencia de potencial eléctrico ( $\Delta V$ ) entre las armaduras metálicas del condensador, que es el mismo que el de los terminales de la batería a la cual se ha conectado el condensador. Esta característica propia de los capacitores viene determinada por la siguiente ecuación:

$$C = \frac{Q}{\Delta V} \quad (\text{Ec.1})$$

Si tenemos en cuenta un campo eléctrico uniforme entre dos portadores de carga a distancia  $d$  ( $\Delta V = E \cdot d$ ) y asumimos que las armaduras son dos placas paralelas, podemos escribir la diferencia de potencial de la siguiente manera:

$$\Delta V = E \cdot d = \frac{Q \cdot d}{\epsilon_0 \cdot A} \quad (\text{Ec.2})$$

Donde  $A$  es el área de las armaduras del condensador y  $\epsilon_0$  la permitividad del condensador del vacío, también conocida como constante dieléctrica en el vacío.

Podemos reescribir la ecuación de la capacidad eléctrica relacionándola con la constante dieléctrica en el vacío, sustituyendo la diferencia de potencial eléctrico en la ecuación 2. Se obtiene la siguiente expresión:

$$C = \frac{\epsilon_0 \cdot A}{d} \quad (\text{Ec.3})$$

Los materiales dieléctricos son compuestos no conductores de electricidad debido a la ausencia de electrones libres en su estructura y que, bajo la acción de un campo eléctrico externo, responden polarizándose, es decir, a través de la formación de dipolos inducidos. Esto es debido a que los electrones no pueden desplazarse a través del compuesto como lo harían en los materiales conductores y, por tanto, sólo pueden desplazarse ligeramente desde su posición de equilibrio formando un dipolo inducido con las cargas positivas (iones) a las que están unidos, y provocando así a polarización del material a nivel macroscópico. A este fenómeno se le conoce como polarización inducida.

Este campo eléctrico generado por los dipolos inducidos ( $\vec{E}_{ind}$ ) en el material será de sentido opuesto al campo eléctrico generado por el capacitor. Hecho que implica que el campo eléctrico total a través del dieléctrico ( $\vec{E}'$ ) sea menor respecto al campo eléctrico generado en el vacío entre las dos placas ( $\vec{E}$ ):

$$\vec{E}' = \vec{E}_0 - \vec{E}_{ind} \quad (\text{Ec.4})$$

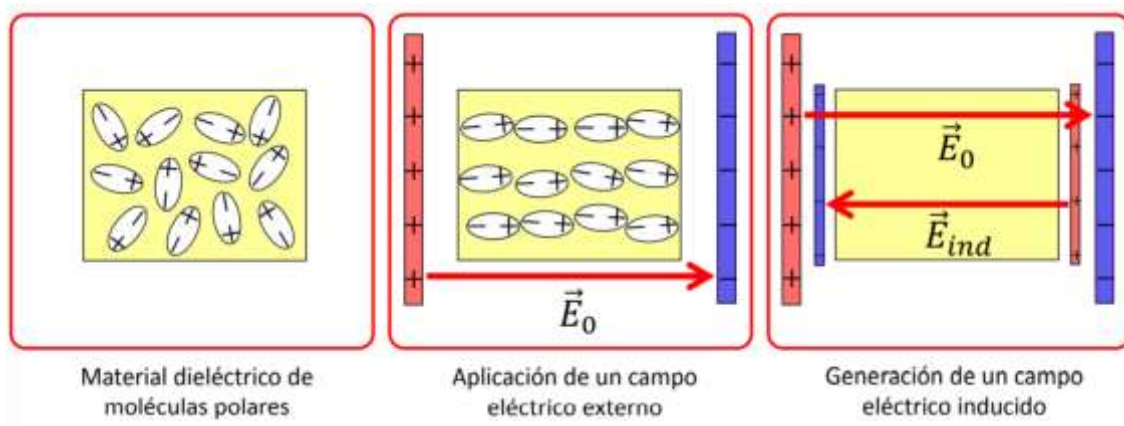


Figura 5: Formación de dipolos en un material dieléctrico por la acción de un campo eléctrico externo y generación del campo eléctrico propiciado por los dipolos inducidos.

Las cargas ligadas, que están relacionadas con la polarización del dieléctrico (véase el siguiente apartado), producen un campo eléctrico que se opone al campo externo que crean las cargas libres de las placas del condensador. En consecuencia, el campo eléctrico dentro del condensador se debilita. Esto conlleva una menor caída de potencial para la misma carga almacenada y, por lo tanto, se aumenta la capacidad del condensador:

$$C' = C \cdot \varepsilon \quad (\text{Ec.5})$$

Donde  $\varepsilon$  corresponde a la permitividad relativa del material dieléctrico y refleja el aumento de energía almacenada en los portadores de carga cuando entre ellas hay un material dieléctrico respecto la que se almacenaría si entre ellas hubiera vacío. Esta propiedad también se conoce como constante dieléctrica.

## 2.2. POLARIZACIÓN

La polarización puede ser representada de forma vectorial ( $\vec{P}$ ) como la suma por unidad de volumen de todos los momentos dipolares de las especies polarizables en el interior de un material. Por tanto, podemos expresar el vector polarización de la siguiente manera:

$$\vec{P}(\vec{r}) = \lim_{\Delta V \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \quad (\text{Ec.6})$$

Donde  $\Delta V$  es cada una de las unidades de volumen del compuesto centradas en  $\vec{r}$  y que tienen un número  $N$  de moléculas con momento dipolar  $\vec{p}_i$ .

La relación entre la polarización y las cargas ligadas macroscópicas en un material dieléctrico con  $\vec{P}$  uniforme, se puede expresar mediante la densidad superficial de carga ligada, definida mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma_p = \vec{P} \cdot \vec{n} \quad (\text{Ec.7})$$

Donde  $\vec{n}$  es el vector unitario de dirección normal a la superficie del dieléctrico.

En un compuesto polar podemos encontrar dos átomos diferentes con diferentes valores de electronegatividad. Debido a este motivo, los átomos más electronegativos de las moléculas polares atraen más a los electrones de enlace que los átomos menos electronegativos. Esto crea un estado en el que un átomo más electronegativo obtiene una carga negativa parcial, mientras que el átomo menos electronegativo obtiene una carga positiva parcial. De esta manera se establece un dipolo permanente en la molécula.

Por tanto, en un compuesto dieléctrico en el que ya existan dipolos permanentes, la aplicación de un campo eléctrico externo, hará que estos se orienten preferentemente de forma paralela a la dirección del campo, en un fenómeno conocido como polarización orientacional ( $P_o$ ).

Bajo la acción de un campo eléctrico externo generado (por ejemplo, introduciendo un compuesto dieléctrico entre dos placas de un condensador con diferencia de potencial eléctrico constante), los iones negativos de sólidos iónicos, o sistemas con impurezas iónicas tenderán a desplazarse hacia el lado positivo del campo aplicado y los iones positivos de las moléculas tenderán a desplazarse hacia el lado negativo del campo eléctrico aplicado. Esto se conoce como polarización iónica ( $P_i$ ). Además, los átomos neutros también se polarizan debido a que el centro de los electrones se desplaza respecto al núcleo, provocando el fenómeno conocido como polarización electrónica ( $P_e$ ). De esta manera se forman los mencionados anteriormente, dipolos inducidos.

Podemos reescribir el vector polarización como la suma de las distintas polarizaciones que se llevan a cabo a nivel molecular e intramolecular:

$$P = P_i + P_e + P_o \quad (\text{Ec.8})$$

También se puede relacionar el vector polarización, resultante de la contribución de los distintos mecanismos asociados al movimiento de los dipolos, con el campo total (macroscópico) interno del dieléctrico, a partir de



una ley fenomenológica que determine la relación entre  $\vec{P}$  y  $\vec{E}$ . A esta ley se la denomina relación constitutiva del material.

Esta relación puede ser muy complicada para ciertos tipos de material, pero en muchos casos la relación es de simple proporcionalidad. Si el material es lineal, isótropo y homogéneo, la relación entre los valores de ambos es:

$$\vec{P} = \chi_e \epsilon_0 \vec{E} \quad (\text{Ec.9})$$

Donde al escalar  $\chi_e$  se le denomina susceptibilidad eléctrica, una constante de proporcionalidad adimensional que indica el grado de polarización de un material dieléctrico en respuesta a un campo **eléctrico** aplicado y que también puede ser definida como:

$$\chi_e = \epsilon_r - 1 \quad (\text{Ec.10})$$

Para facilitar la formulación del problema eléctrico en presencia de medios polarizables podemos definir el vector  $\vec{D}$  al que se le denomina desplazamiento eléctrico, o simplemente vector desplazamiento. En un material lineal existe también proporcionalidad entre el vector desplazamiento y el del campo eléctrico, dado por la siguiente expresión:

$$\vec{D} = \vec{P} + \epsilon_0 \vec{E} \quad (\text{Ec.11})$$

Que sustituyendo la ecuación (2) en la (4) y desarrollando el término de la susceptibilidad eléctrica puede ser expresado en función de la permitividad en el vacío y la permitividad eléctrica:

$$\vec{D} = \chi_e \epsilon_0 \vec{E} + \epsilon_0 \vec{E} = \vec{E} (\chi_e \epsilon_0 + \epsilon_0) = \vec{E} \epsilon_0 \epsilon_r \quad (\text{Ec.12})$$

### 2.3. RESPUESTA DINÁMICA DE UN MATERIAL DIELECTRICO SOMETIDO A UN CAMPO ELÉCTRICO DEPENDIENTE DEL TIEMPO

Hasta ahora se ha hablado solo de campos eléctricos estáticos, en los que la fuerza se crea por cargas eléctricas fijas en el espacio y que, por lo tanto, no dependen del tiempo. Sin embargo, para caracterizar los distintos mecanismos de polarización asociados al material que se quiere estudiar, hay que tener en cuenta el tiempo característico de respuesta para cada uno de ellos.

Si se supone un campo eléctrico alterno sinusoidal dependiente del tiempo  $E(t) = E_0 e^{j\omega t}$ , de frecuencia angular  $\omega = 2\pi\gamma$ , que es aplicado a un dieléctrico polar, tanto la polaridad permanente como la inducida se ven afectadas.

En el caso de las polarizaciones eléctricas y atómicas, la orientación de los dipolos es muy rápida (entre  $10^{-17}$  y  $10^{-14}$  segundos para la electrónica y entre  $10^{-13}$  y  $10^{-12}$  segundos para la atómica). Sin embargo, en el caso de la polarización orientacional, los movimientos son más lentos (entre  $10^3$  y  $10^{12}$  segundos) y existe un retardo (desfase) respecto los cambios que sufre el campo eléctrico aplicado en cuestión.

Esto implícitamente conlleva el hecho de que una vez es aplicado el campo eléctrico, no se alcance el máximo valor de la polarización hasta un cierto tiempo después. De hecho, si se deja de aplicar el campo eléctrico de golpe, el valor de la polarización no baja hasta 0 instantáneamente.

Por tanto, la respuesta del material al polarizarse bajo un campo eléctrico depende de la frecuencia del campo aplicado y puede presentar un retraso temporal, por lo que en general, la permitividad tendrá un valor complejo en que la parte real está en fase con el campo eléctrico aplicado y la parte imaginaria será la representante de la respuesta desfasada.

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (\text{Ec.13})$$

La parte real de la expresión ( $\varepsilon'$ ) se relaciona con la energía almacenada en la formación u orientación de los dipolos. Mientras que la parte imaginaria ( $\varepsilon''$ ) da cuenta de la pérdida de energía tanto rotacional de los dipolos eléctricos como por colisiones entre las cargas. Es decir, cuanto más grande sea la componente imaginaria, mayor será la energía disipada por los movimientos.

En la figura 6 podemos ver un ejemplo de los rangos de frecuencia de las varias componentes de la polarización de un dieléctrico, en concreto, la variación de la permitividad real e imaginaria en función de la frecuencia:

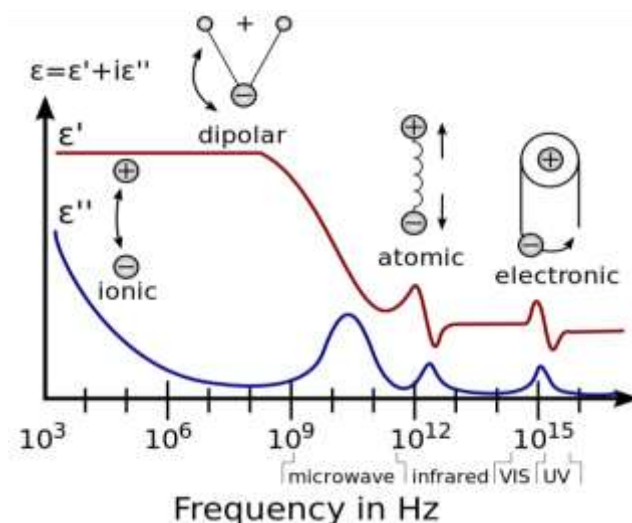


Figura 6: Formación de dipolos en un material dieléctrico por la acción de un campo eléctrico externo y generación del campo eléctrico propiciado por los dipolos inducidos.

Y podemos deducir que la polarización también puede ser expresada a partir de un número complejo con los siguientes componentes:

$$\vec{P} = (\mathcal{E}'_r - 1)\mathcal{E}_0\vec{E} + j\mathcal{E}''_r\mathcal{E}_0\vec{E} = \vec{P}' + j\vec{P}'' \quad (\text{Ec.14})$$

Donde  $\vec{P}'$  está en fase con el campo y, por tanto, cambiará de forma simultánea a las variaciones del campo eléctrico. Sin embargo  $\vec{P}''$ , que corresponde a la parte imaginaria de la polarización, tiene un desfase de 90° respecto al campo aplicado.

## 2.4. TIEMPO DE RELAJACIÓN DIELECTRICO

Como se ha comentado antes, existen dos posibles comportamientos que dependerán de la frecuencia del campo, la temperatura y de la naturaleza interna del dieléctrico:

i) No hay diferencia de fase entre los vectores del desplazamiento eléctrico y el campo eléctrico (ver apartado 1.1.2), por lo que la polarización está en fase con el campo eléctrico alterno, lo cual se cumple hasta un valor crítico de la frecuencia de éste.

ii) Existe una diferencia de fase entre los vectores D y E, por lo que la polarización sufre un retardo respecto al campo eléctrico alternativo.

Esta diferencia radica en el hecho de que en el primer caso no hay absorción de energía y en el segundo caso, se produce una disipación de energía conocida como “pérdida dieléctrica”. El caso i) se da normalmente cuando la frecuencia del campo eléctrico es muy inferior a la frecuencia característica (inverso del tiempo característico) de la respuesta del material. En la espectroscopia dieléctrica, por ejemplo, las frecuencias empleadas son muy pequeñas en comparación con la frecuencia típica de la polarización iónica o electrónica, por lo que estos dos tipos de polarizaciones están en fase con el campo eléctrico. Al contrario, los procesos de reorientación dipolar ocurren a frecuencias comparables con las aplicadas, de forma que la componente orientacional de la polarización total está desfasada, como norma general, respecto del campo eléctrico.

El concepto de relajación se conoce en Física como la demora de la respuesta que presenta un sistema al variar la acción exterior estimulante. La relajación dieléctrica sucede en aquellas sustancias con moléculas dipolares capaces de reorientarse (fases líquidas y vítreas, fases viscoelásticas de polímeros, etc.) y conductividades eléctricas muy bajas, que al estimularse con un campo eléctrico exterior dan como respuesta una polarización, existiendo entre la acción (variación del campo eléctrico) y la respuesta (polarización en el dieléctrico) un desfase temporal que puede ser medido experimentalmente.

### 2.4.1. DEPENDENCIA DEL TIEMPO DE RELAJACIÓN CON LA TEMPERATURA

Para algunos líquidos subenfriados que pueden generar una fase vítrea, existe una relación entre el tiempo de relajación y la temperatura que sigue la ley de Arrhenius:

$$\tau(T) = \tau_{\infty} e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Ec.15})$$

Donde  $E_a$  es una constante, dependiente generalmente de la temperatura, conocida como energía de activación, que representa la energía cinética necesaria para que las moléculas del compuesto generen una respuesta y  $\tau_{\infty}$  es el tiempo de relajación necesario para la oscilación atómica a temperaturas límite (aproximadamente  $10^{-14}$  segundos)

Esta ecuación es válida únicamente para los líquidos formadores de vidrio conocidos como líquidos fuertes. Sin embargo, para la mayoría de líquido formadores de vidrio, la dependencia del tiempo de relajación con la temperatura es más compleja y sigue la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann:

$$\tau(T) = \tau_{\infty} e^{\frac{DT_0}{T-T_0}} \quad (\text{Ec.16})$$

Donde  $T_0$  es conocida como temperatura de Vogel, asociada al tiempo de relajación ideal para la transición vítrea y  $D$  es conocido como coeficiente de rigidez, un indicador de la fragilidad del compuesto.

En la física de los vidrios, la fragilidad caracteriza la rapidez con que la dinámica de un material se ralentiza a medida que se enfría hacia la transición vítrea: los materiales con una mayor fragilidad tienen un rango de temperatura de transición vítrea relativamente estrecho, mientras que aquellos con baja fragilidad tienen un rango de temperatura de transición vítrea relativamente amplio. Por tanto, formalmente, la fragilidad refleja el grado en que la dependencia del tiempo de relajación (o la viscosidad) con la temperatura se desvía del comportamiento de Arrhenius (véase la figura 7). Esta clasificación fue originalmente propuesta por Austen Angell y sigue la siguiente ecuación:

$$m = \left( \frac{d \log \tau(T)}{d \left( \frac{T_g}{T} \right)} \right)_{T=T_g} \quad (\text{Ec.17})$$

El parámetro  $m$  es conocido como índice cinético de la fragilidad y caracteriza la pendiente de la variación del tiempo de relajación del material con la temperatura a medida que se aproxima a la temperatura de transición vítrea desde arriba.

En la figura 7 se puede ver la representación de Angell para 20 vidrios, a la izquierda podemos ver la zona de los cristales fuertes, cuyo límite es  $m=16$  y corresponde al comportamiento de Arrhenius. A la derecha se

sitúan los vidrios con un índice de fragilidad superior al que corresponde al comportamiento de Arrhenius, estos se clasifican como cristales frágiles.

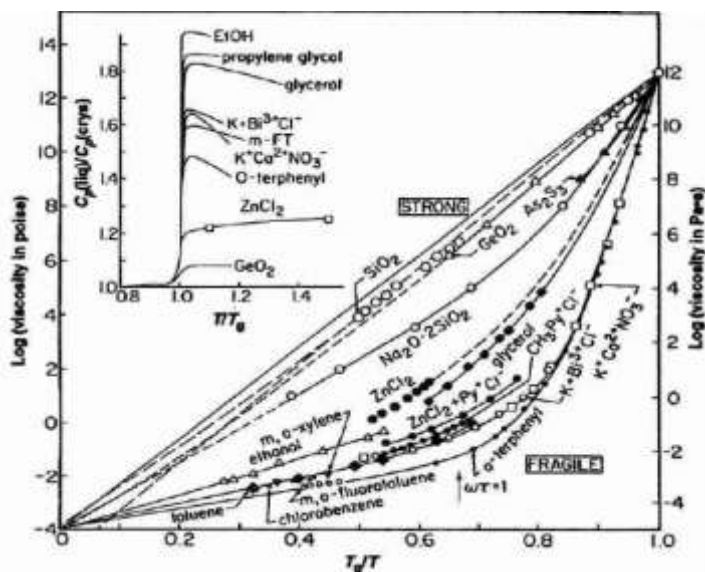


Figura 7: Gráfico Angell en que se representa el Logaritmo de la viscosidad ( $\log \eta$ ) vs. Temperatura reducida ( $T_g/T$ ) para 20 vidrios distintos. Fuente: [https://www.researchgate.net/figure/Fragility-or-Angell-plots-logarithm-of-viscosity-log-e-vs-reduced-temperature-T\\_fig3\\_230766846](https://www.researchgate.net/figure/Fragility-or-Angell-plots-logarithm-of-viscosity-log-e-vs-reduced-temperature-T_fig3_230766846)

## 2.4.2. TIPOS DE RELAJACIÓN

En el estudio de la dinámica de sistemas formadores de vidrios, tradicionalmente, se ha puesto gran interés en el conocimiento de la relajación primaria o relajación  $\alpha$ . Así, se ha asociado esta relajación al fenómeno de la transición vítrea, relacionándola con el movimiento cooperativo de las moléculas en el material. Por convenio, se define la temperatura de transición vítrea como la temperatura a la que el tiempo característico de la relajación  $\alpha$  alcanza un valor de 100 segundos.

En 1970, Johari y Goldstein detectan la presencia de una relajación secundaria, o relajación  $\beta$ , que aparece en la mayoría de los sistemas formadores de vidrios, tanto a temperaturas menores como mayores que  $T_g$ . Posteriormente, se ha observado que esta relajación juega un papel importante en las propiedades de estos materiales y podría permitir establecer una relación entre propiedades térmicas de baja temperaturas y la transición vítrea. El origen físico de este proceso es controvertido y sigue siendo objeto de debate en nuestros días, pero muchos autores apoyan la idea inicialmente propuesta por Johari y Goldstein, que consideran el origen de esta relajación en estados configuracionales del líquido subenfriado que no se alteran durante la formación del vidrio. Estos “defectos” en la estructura se han dado a llamar “islas de movilidad” o “microestructura del vidrio” en la literatura. Esta relajación secundaria tiene el mismo origen intermolecular que la relajación  $\alpha$ . Se conoce como relajación “ $\beta$  Johari Goldstein” y parece ser una característica intrínseca del estado vítreo.

Por otro lado, existen relajaciones secundarias intramoleculares, que corresponden a movimientos de subgrupos moleculares, como por ejemplo rotaciones internas de grupos cloro fenilo o fenoles, o cambios conformacionales de anillos no aromáticos. Estas relajaciones se indican con las letras griegas  $\gamma$ ,  $\delta$  y siguientes, según el orden de aparición en el espectro dieléctrico (la relajación  $\alpha$  es la que aparece a frecuencia característica menor, seguida de la  $\beta$  Johari Goldstein a frecuencia algo mayor, luego de la  $\gamma$ , etc.).

### 2.4.3. ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA DINÁMICA EN EL COMPUESTO DIELECTRICO

En este proyecto se han realizado las medidas dieléctricas en un rango de frecuencia de entre  $10^{-1}$  y  $10^{-7}$  Hz, ampliando este rango hasta frecuencias de  $10^{-2}$  Hz en las temperaturas cercanas a la de transición vítrea para recopilar la máxima cantidad de información sobre la relajación primaria, cuya señal se desplaza hacia frecuencias más bajas a medida que disminuimos la temperatura acercándonos a  $T_g$ . Para llevar a cabo el registro de la permitividad dieléctrica en función de este rango de frecuencias se ha utilizado el sistema “Alpha Analyzer” de la empresa Novocontrol.

La toma de medidas consiste en ubicar la muestra entre las placas metálicas paralelas de un condensador, a una distancia lo suficientemente corta entre las armaduras y abarcando la máxima superficie posible, para que se incremente lo máximo posible la señal de pérdida dieléctrica. Con la intención de evitar el cortocircuito que provocaría el contacto entre las dos placas del condensador a la mínima distancia, se utilizan unas fibras de sílica de 50  $\mu\text{m}$  conocidas como “spacers” que se colocan en la placa inferior del capacitor mediante pinzas, antes de colocar la muestra en su interior.

A continuación, se coloca el condensador en el sujetador de muestras que posteriormente es introducido en el criostato. La temperatura de la muestra se controla con el sistema Novocontrol Quatro Cryosystem, que opera en un rango de temperatura entre 116 K (-157 °C) i 673 K (400 °C) que se puede estabilizar con una variación máxima de 0,01 K. Para calentar la muestra o enfriarla se utiliza una bombona de nitrógeno. Con el propósito de aislar la muestra de la influencia del ambiente, se utiliza una bomba de vacío y la presión del gas se puede controlar mediante un presostato. Para medir la temperatura, se pone en contacto un sensor de platino PT-100 con uno de los electrodos del condensador.



Figura 8: Equipo de espectroscopia dieléctrica utilizado en el laboratorio.

En la toma de medidas, el Alpha Analyzer mide la impedancia compleja de la muestra como cociente entre la intensidad de corriente (en módulo y fase) y el voltaje aplicado entre las placas en función de la frecuencia:

$$Z_T(\omega) = \frac{I(\omega)}{V(\omega)} \quad (\text{Ec.18})$$

Como se ha comentado anteriormente, bajo la acción de un campo eléctrico alterno, el dieléctrico no se comporta como un aislante perfecto, sino que puede tener cierta conductividad  $\sigma$  a través de él. Por lo tanto, se puede considerar que se trabaja con un circuito eléctrico equivalente a un condensador y una resistencia en paralelo (ya que tienen la misma diferencia de voltaje entre sus bornes). La impedancia total de este, será entonces igual a la suma de la impedancia en la resistencia y la impedancia en el condensador:

$$\frac{1}{Z_T} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} \quad (\text{Ec.19})$$

La resistencia es incapaz de almacenar energía, por lo que el voltaje y la corriente que pasan a través de ella están en fase y su impedancia se expresa únicamente a partir del componente real. Sin embargo, el capacitor si es capaz de almacenar energía, por lo que existe un desfase de  $90^\circ$  entre el voltaje y la corriente, que hace que su impedancia deba ser expresada mediante números complejos:

$$Z_R = R \quad (\text{Ec.20})$$

$$Z_C = -\frac{1}{C \cdot \omega} j \quad (\text{Ec.21})$$

Siendo R es el valor de la resistencia, C el valor de la capacidad del condensador y  $\omega$  frecuencia angular.

La admitancia es una medida de la permisividad del paso del corriente senoidal y, por lo tanto, se puede expresar como la inversa de la impedancia, que es la oposición que genera el circuito al paso de la corriente:

$$Y_T = Y_C + Y_R = \frac{1}{R} - j \omega C \quad (\text{Ec.22})$$

La capacidad del condensador puede desarrollarse según la Ec.5. Sabiendo que se puede expresar la admitancia de la resistencia como:

$$Y_R = \frac{1}{R} = \frac{\sigma C_o}{\epsilon_o} \quad (\text{Ec.23})$$

y definiendo la permitividad compleja del dieléctrico como  $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$ , se puede reescribir la admitancia total como:

$$Y_T = \frac{1}{R} + C\omega j = \frac{\sigma C_o}{\epsilon_o} + \omega \epsilon'' C_o + j \omega \epsilon' C_o \quad (\text{Ec.24})$$

El software de adquisición de datos no hace ninguna suposición acerca del circuito equivalente que más se ajusta a la muestra, sino que define una permitividad compleja experimental ( $\epsilon_{exp}$ ) como:

$$\epsilon_{exp}(\omega) = -j \frac{1}{\omega Z_{exp}(\omega) C_o} = -j \frac{Y_{exp}(\omega)}{\omega C_o} \quad (\text{Ec.25})$$

Comparando la Ec. 24 con la Ec. 25, se puede ver que la parte imaginaria de la permitividad compleja experimental incluye, de hecho, la conductividad del material, visible a baja frecuencia en el espectro  $\epsilon''(\omega)$ .

#### 2.4.4. MODELOS MATEMÁTICOS

Mediante el programa de adquisición de datos WinDeta, proporcionado por el fabricante (Novocontrol) del Alpha Analyzer, se pueden representar los resultados experimentales obtenidos, situando la permitividad imaginaria, la permitividad real, la conductividad (parte real de la conductividad compleja) u otros parámetros en el eje de ordenadas (variables independientes) en función de la frecuencia. En este caso, se escogen la permitividad real y la imaginaria porque son las que nos permiten estudiar las relaciones en el dieléctrico e interpretar la dinámica del compuesto con mayor facilidad. La conductividad en frecuencia se utiliza sólo en el estudio de la cinética de cristalización de los compuestos, para remarcar la diferencia entre la conductividad eléctrica de las fases cristalina y amorfa.

Una vez obtenidos los datos (espectros) experimentales, se procede a ajustar los parámetros mediante funciones que describen adecuadamente el perfil en frecuencia del espectro de pérdida  $\epsilon''(\omega)$  de las



relajaciones, y se analiza la variación del espectro para diferentes temperaturas. Para llevar a cabo esta tarea se ha utilizado el programa WinFit, también proporcionado por Novocontrol.

Este programa viene dotado con una biblioteca de funciones empíricas que nos ayudan a ajustar los picos de pérdida obtenidos en cada relajación, cuya forma depende de las interacciones que tienen lugar entre los dipolos. Generalmente se empieza ajustando a partir de la función más genérica para picos asimétricos y a medida que se compara la evolución de los parámetros en cada ajuste, se opta por fijar unos parámetros u otros de manera que se concreta el tipo de ecuación que sigue nuestro modelo.

Si representamos las permitividades reales e imaginarias en función de la frecuencia, generalmente encontramos un modelo como el de la figura 9:

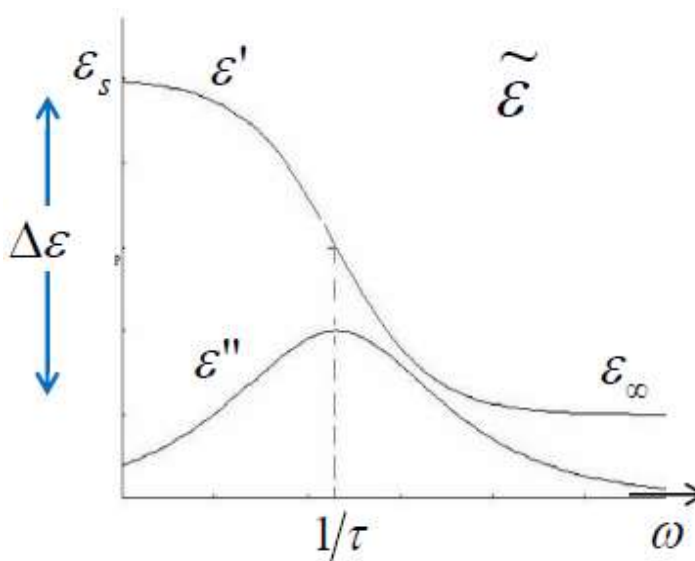


Figura 9: Permitividad real e imaginaria en función de la frecuencia.

La permitividad real corresponde a la curva que decrece de manera constante a medida que aumentamos la frecuencia. El cambio de pendiente en la parte real se define como *strength* ( $\Delta\epsilon$ ) y se puede calcular como la diferencia entre la permitividad real constante a frecuencias bajas ( $\epsilon_s$ ) y la permitividad real constante a altas frecuencias ( $\epsilon_\infty$ ):

$$\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty \tag{Ec.26}$$

El valor de  $\Delta\epsilon$  es directamente proporcional al área por debajo del pico del espectro de pérdida, que es la suma de las contribuciones de cada una de las moléculas que se ven afectadas por la acción del campo eléctrico y que, por tanto, participan en la dinámica de relajación. La parte imaginaria corresponde al pico generado por el espectro de pérdida, cuyo máximo corresponde al tiempo de relajación  $\tau$  y es función de la

temperatura. Para poder ajustar los valores de esta parte imaginaria de la permitividad, existen varios modelos que nos permiten definir matemáticamente el comportamiento de estos picos.

#### 2.4.4.1. MODELO HAVRILIAK-NEGAMI

La función más general para las respuestas de relajación es la de Havriliak-Negami, definida como:

$$\varepsilon_{HN}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{[1 + (i\omega\tau_{HN})^a]^b} \quad (\text{Ec.27})$$

Donde  $a$  y  $b$  son parámetros que determinan la forma de los picos con valores entre 0 y 1.

#### 2.4.4.2. MODELOS COLE-COLE Y COLE-DAVIDSON

El modelo de Havriliak-Negami puede ser simplificado cuando el pico es simétrico, mediante la ecuación de Cole-Cole:

$$\varepsilon_{CC}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau_{CC})^a} \quad (\text{Ec.28})$$

Para la cual el parámetro  $a$  (pendiente del pico para frecuencias bajas) adopta valores entre 0 y 1.

En caso de tener un pico asimétrico para el cual  $a=1$ , el modelo que más se ajusta es el de Cole-Davidson, definido por la siguiente ecuación:

$$\varepsilon_{CD}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{[1 + i\omega\tau_{CD}]^b} \quad (\text{Ec.29})$$

#### 2.4.4.3. MODELO DEBYE

Finalmente, si el pico de pérdida es simétrico y la pendiente para altas y bajas frecuencias es igual a 1 ( $a=b=1$ ) se pueden ajustar los resultados mediante el modelo semiempírico de Debye. Este modelo se ajusta al comportamiento de muy pocos materiales (generalmente líquidos orgánicos no subenfriados o cristales líquidos) y sólo es válido bajo las siguientes premisas:

- No existe interacción entre los dipolos
- Existe un único proceso para llegar al equilibrio
- Todos los dipolos tienen el mismo tiempo de relajación característico.

Este modelo viene definido por la siguiente ecuación:

$$\varepsilon_D(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_D} \quad (\text{Ec.30})$$

En la figura 10 se puede observar el ajuste de todos los modelos expuestos a partir de la gráfica de la parte compleja de la permitividad imaginaria en función de la frecuencia. Se puede observar cómo los parámetros  $a$  y  $b$  son los responsables de la pendiente a la izquierda y a la derecha del pico.

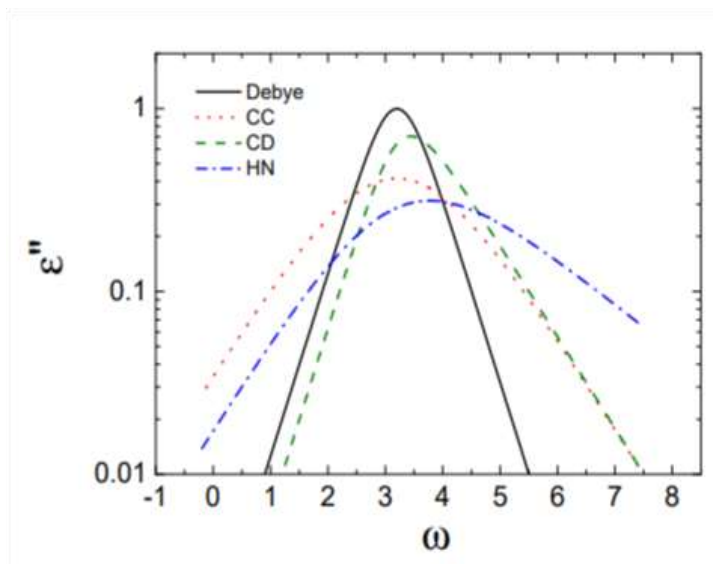


Figura 10: Pico en la parte imaginaria de la permitividad compleja para los modelos de Debye, Cole-Cole, Cole-Davidson y Havriliak-Negami. Fuente: [8] Romanini, Michela. 2015. "Relaxation Dynamics in Disordered Systems." TDX (Tesis Doctorals En Xarxa), July. <http://www.tdx.cat/handle/10803/317384>

#### 2.4.4.4. CONDUCTIVIDAD

Generalmente se puede observar conductividad en el dieléctrico a bajas frecuencias. Por este motivo, el programa WinFit nos ofrece la opción de añadir al ajuste parámetros asociados a la recta de conductividad. De esta manera, cuando se empieza a ajustar los picos de pérdida, generalmente se parte de una combinación del modelo de Havriliak-Negami y la recta que define la conductividad en el dieléctrico. El resultado es la siguiente ecuación:

$$\varepsilon(\omega) = \left(\frac{\sigma_o}{\omega\varepsilon_o}\right)^N + \sum_{k=1}^3 \varepsilon_{\infty k} + \frac{\Delta\varepsilon_k}{[1 + (i\omega\tau_{HN})^{a_k}]^{b_k}} \quad (\text{Ec.31})$$

Donde la primera parte de la expresión hace referencia a la aportación generada por la conductividad en el compuesto y puede facilitar el ajuste de la relajación primaria. El parámetro  $\sigma$  hace referencia a la conductividad en corriente continua y el factor exponencial  $N$  describe la dependencia de la conductividad con la frecuencia. La ecuación 31 es la fórmula que el programa Windeta utiliza, por defecto, para realizar los

ajustes. Dado el gran número de parámetros, el usuario tiene que empezar el proceso de ajuste poniendo valores iniciales razonables para dichos parámetros.

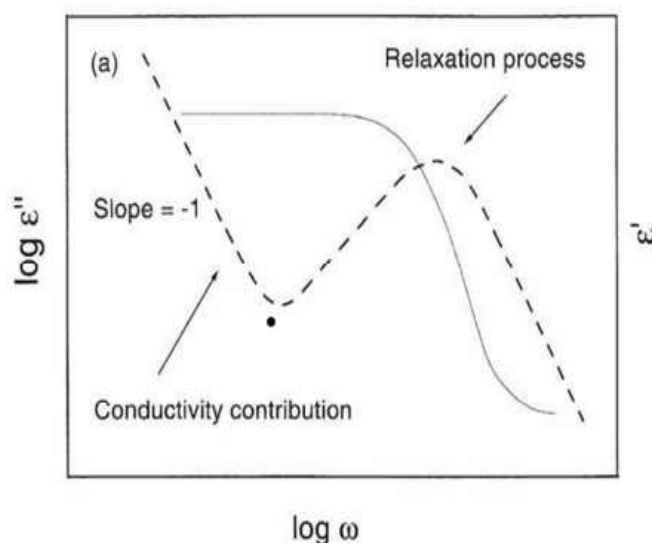


Figura 11: Recta de conductividad combinada con pico de relajación primaria.

## 2.5. CRISTALIZACIÓN

El estado vítreo y el estado de líquido subenfriado son estados de no equilibrio, por lo que pueden transicionar espontáneamente hacia una fase cristalina de energía libre menor. Durante la cristalización concurren, en este orden, dos procesos básicos: la iniciación o *nucleación*, por la cual la nueva fase (cristal) se forma dentro de una fase matriz amorfa, y el subsiguiente *crecimiento* de la nueva fase a expensas de la inicial. Al cristalizar, las moléculas se empaquetan conjuntamente de modo ordenado, periódico y bien definido (red cristalina), un proceso que disminuye la entropía del sistema y aumenta su entalpía. La presencia de un orden cristalino implica la disminución del pico asociado a la relajación primaria (y normalmente también de las relajaciones secundarias) a medida que el compuesto cristaliza, ya que en la estructura cristalina las moléculas del compuesto no tienen, por regla general, la posibilidad de cambiar de orientación.

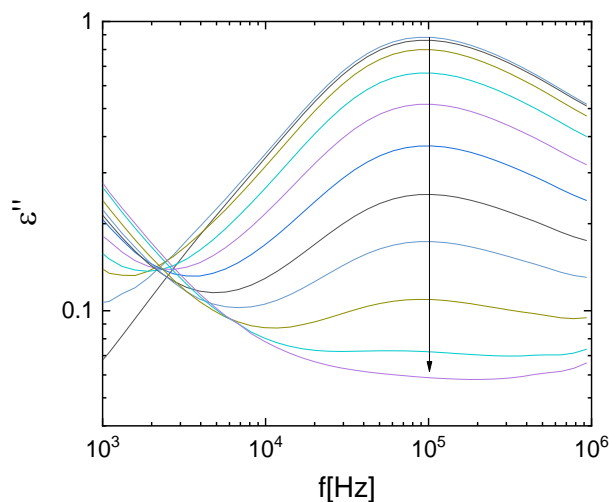


Figura 12: Disminución del valor de la permitividad imaginaria durante el proceso de cristalización.

Con la intención de estudiar el proceso de cristalización en los compuestos utilizados, se ha realizado un proceso análogo al estudio de la dinámica de las fases amorfas mediante el Alpha Analyzer, pero esta vez fijando la temperatura y lanzando medidas a tiempos sucesivos, hasta que el pico de la relajación primaria en la representación logarítmica de la permitividad imaginaria en función de la frecuencia se vuelve totalmente plano, hecho que nos indica que el compuesto ha cristalizado totalmente, como se puede observar en la figura 12.

Dado que en el proceso de cristalización el pico de relajación primaria puede desplazarse hacia frecuencias más bajas o más altas, es mejor realizar un análisis de la parte real de la evolución de la permitividad dieléctrica con el tiempo a un valor fijo de frecuencia, suficientemente por debajo de la frecuencia característica de la relajación primaria.

En la figura 13 se puede ver como la permitividad real también disminuye a medida que el compuesto cristaliza hasta hacer nula la variación de pendiente entre  $\epsilon_s$  y  $\epsilon_\infty$ .

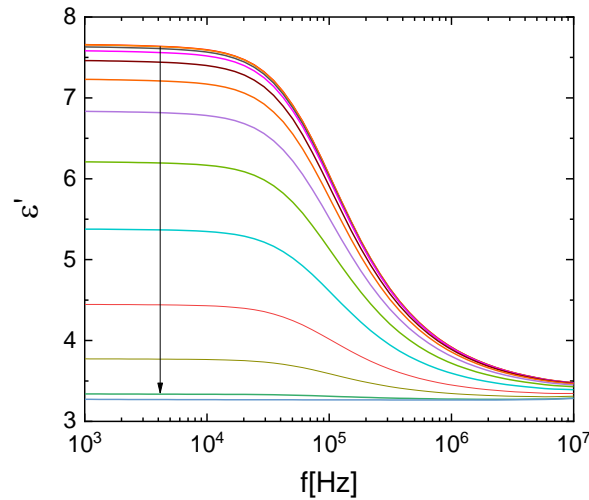


Figura 13: Disminución del valor de la permitividad real durante el proceso de cristalización.

Para estudiar la cinética de cristalización se utiliza la constante dieléctrica normalizada, que es un indicador de la cantidad de muestra que ha cristalizado en cada instante para una temperatura fija:

$$\mathcal{E}'_N(t) = \frac{\mathcal{E}'(t_0) - \mathcal{E}'(t)}{\mathcal{E}'(t_0) - \mathcal{E}'(t_\infty)} \quad (\text{Ec.32})$$

Aquí,  $\mathcal{E}'(t_0)$  es el valor de la parte real de la constante dieléctrica en el momento en que se inicia la cristalización ( $t_0$ ),  $\mathcal{E}'(t_\infty)$  es el valor cuando finaliza la cristalización y  $\mathcal{E}'(t)$  es el valor de la constante para un tiempo determinado entre el inicio y el final de la cristalización.

Se puede definir la dependencia de la constante dieléctrica normalizada con el tiempo mediante la ecuación de Avrami:

$$\mathcal{E}'_N(t) = 1 - e^{-k(t-t_0)^n} \quad (\text{Ec.33})$$

Donde  $k$  es la constante conocida como *rate ratio* y  $n$  es la constante de Avrami, que dependerá de la morfología del cristal y del mecanismo de cristalización (véase la Tabla 1). Por tanto, si representamos  $\ln[-\ln(1-\mathcal{E}'_N(t))]$  versus  $\ln(t-t_0)$  es posible encontrar el valor de  $\ln(k)$  como el origen de ordenadas y el valor de la constante de Avrami  $n$  como la pendiente del ajuste lineal del gráfico, tal y como se puede observar en la figura 14:

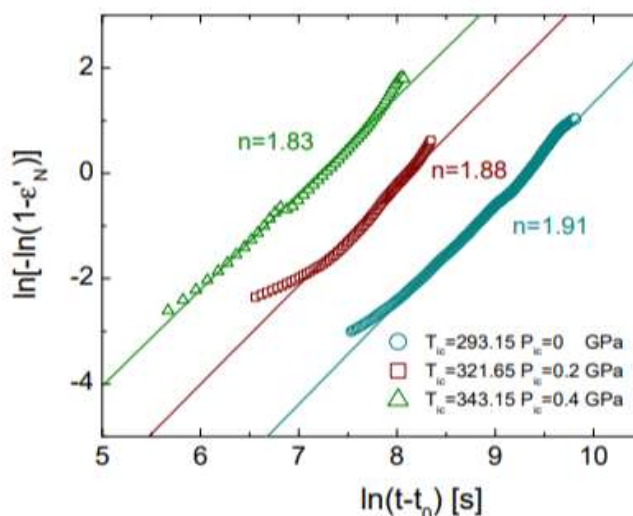


Figura 14: Gráfica de Avrami a distintas presiones y temperaturas. Fuente: [8] Romanini, Michela. 2015. "Relaxation Dynamics in Disordered Systems." TDX (Tesis Doctorals En Xarxa), July. <http://www.tdx.cat/handle/10803/317384>

Como se ha mencionado anteriormente, existen dos etapas fundamentales para la formación de la fase estable conocida como cristalización: la nucleación y el crecimiento. La nucleación es la etapa en la que comienzan a formarse asociaciones estructurales cristalinas (núcleos) entre grupos moléculas situadas en puntos concretos de la fase no cristalina. El crecimiento es la etapa posterior en la que estos núcleos comienzan a desarrollarse a medida que agregan más moléculas a la red cristalina.

En la Figura 15 podemos ver como las transformaciones suelen seguir un perfil característico en "S" o sigmoideal, donde la velocidad de transformación es baja en el comienzo de la misma y al finalizar, pero rápida en los estadios intermedios. Esto es porque en la fase inicial se necesita cierto tiempo para que un número significativo de partículas formen núcleos de la nueva fase lo suficientemente grandes y estables como para iniciar la fase de crecimiento. En la fase intermedia la transformación es rápida porque ya existen numerosos núcleos suficientemente grandes y estables como para poder crecer mientras se forman nuevos núcleos en la fase antigua. Finalmente, cuando la transformación está a punto de concluir, ya queda poca fase no transformada en la que se puedan formar nuevos núcleos y crecer, por lo que la velocidad de transformación se vuelve a ralentizar.

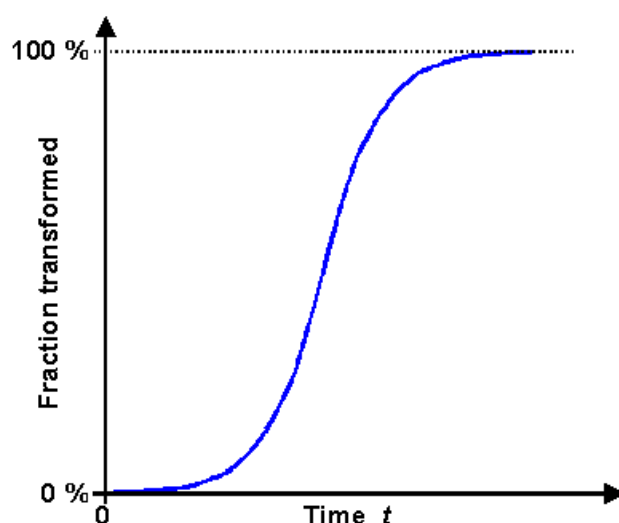


Figura 15: Fracción relativa del cristal transformado vs. Tiempo que transcurre durante la cristalización

La interpretación del tipo de nucleación y la geometría de crecimiento para una cristalización isoterma, según el valor que adopte  $n$ , se recoge en la Tabla 1. En esta tabla se puede observar como el coeficiente de Avrami predice la geometría de los cristales que se van a formar, categorizándolos según la dimensión (unidimensional, bidimensional y tridimensional) y clasificando el tipo de nucleación según si todos los núcleos se forman de manera simultánea (atérmica) o, por el contrario, lo van haciendo a lo largo de todo el proceso de cristalización (térmica).

<i>Geometría de cristalización</i>		<i>Nucleación</i>	<i>n</i>
<b>A. Unidimensional:</b>			
	Línea	Atérmica	1
	Línea	Térmica	2
<b>B. Bidimensional:</b>			
	Lazo	Atérmica	$\leq 1$
	Lazo	Térmica	$\leq 2$
	Circular	Atérmica	2
	Circular	Térmica	3
	Circular, control de difusión	Atérmica	1
	Circular, control de difusión	Térmica	2
	Circular	Térmica	$3 \rightarrow 2$
<b>C. Tridimensional:</b>			
	Fibrilar	Atérmica	$\leq 1$
	Fibrilar	Térmica	$\leq 2$
	Circular laminar	Atérmica	$\leq 2$
	Circular laminar	Térmica	$\leq 3$
	Esférica	Atérmica	3
	Esférica	Térmica	4
	Esférica, control de difusión	Atérmica	$3/2$
	Esférica, control de difusión	Térmica	$5/2$



Esférica	Térmica, Agotamiento	4→3
Dos etapas	Atérmica/Térmica	fraccional
Fibrilar ramificado	Atérmica/Térmica	1.2→grande
Haz de fibras sólidas	Atérmica	≥5
Haz de fibras sólidas	Térmica	≥6
Esfera truncada	Atérmica	2-3
Esfera truncada	Térmica	3-4
Disminución volumétrica en cristalización	Atérmica/Térmica	aumento fraccional

Tabla 1: Geometría de la cristalización y tipo de nucleación según el coeficiente de Avrami. Fuente: [1] Bernhard Wunderlich.1980. "Macromolecular Physics"

### 3. DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica para el análisis térmico que evalúa la variación con la temperatura de la capacidad calorífica ( $c_p$ ) de un material. De esta manera podemos determinar los parámetros asociados a las transiciones vítreas, los cambios de fase (fusión y cristalización), la estabilidad cinética de fase y la cinética de transición. En nuestro caso, lo utilizaremos para conocer la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la temperatura de fusión ( $T_m$ ) y las de cristalización (si se producen), con la intención de prever que situaciones se pueden dar durante el estudio de la dinámica de las fases amorfas mediante la espectroscopia dieléctrica.

Para la medida, se disponen dos cápsulas de aluminio dentro del sistema *DSC Q100 V9.9 Build 303*, una con una porción de muestra del orden de miligramos y la otra vacía. La cápsula vacía es utilizada como referencia y su capacidad calorífica debe estar bien definida (idealmente, ser constante) en el intervalo de temperaturas en el que se va a realizar el barrido. A continuación, se registra, mediante el software de adquisición de datos *TA Instrument Explorer*, el peso de la muestra y se definen el rango, la cronología y la velocidad de la variación de temperaturas que se aplicarán durante la medida. Para el presente proyecto, la tasa de variación de temperatura respecto al tiempo ha sido de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  en todas las muestras.



Figura 16: Equipo DSC Q100 V9.9 Build 303. Fuente: *Differential Scanning Calorimeter (DSC) TA Instruments Q100 – Wisconsin Centers for Nanoscale Technology – UW–Madison*

Las cápsulas se calientan mediante un calefactor y se enfrían gracias a una bombona de nitrógeno conectada al sistema. El principio básico subyacente a esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transición física tal como una transición de fase, se necesita que fluya más o menos

calor a la muestra que a la referencia, dependiendo de si el proceso es endotérmico o exotérmico respectivamente, para mantener en ambas la misma temperatura. De esta manera, comparando el flujo de calor entre la muestra y la referencia para cada temperatura, se determina la capacidad calorífica del compuesto de interés a lo largo de todo el proceso.

El resultado de un experimento DSC es una curva de flujo calórico en función de la temperatura. Existen dos convenciones diferentes al representar los efectos térmicos: las transiciones exotérmicas pueden representarse mediante picos negativos o mediante picos positivos. En este caso se ha decidido que las transiciones exotérmicas sean representadas como picos negativos, por tanto, las cristalizaciones serán representada en el termograma mediante picos negativos y las fusiones (proceso endotérmico) en forma de picos positivos. Las curvas generadas en el DSC pueden ser utilizados para calcular entalpías de transiciones. Este cálculo se realiza integrando el área bajo el pico de una transición dada, ya que:

$$\Delta H = KA \quad (\text{Ec.34})$$

Donde  $\Delta H$  es la entalpía de transición, A es el área bajo la curva y K es la constante calorimétrica, que varía de instrumento a instrumento y puede ser determinada analizando una muestra bien caracterizada con entalpías de transición conocidas, es decir, a través de una calibración de la escala vertical de la señal del termograma. En este caso este cálculo ha sido realizado mediante el *TA Universal Analysis*, ya que también determina la temperatura exacta a la que comienzan las transiciones de fase, que era realmente la información de interés principal del proceso experimental.

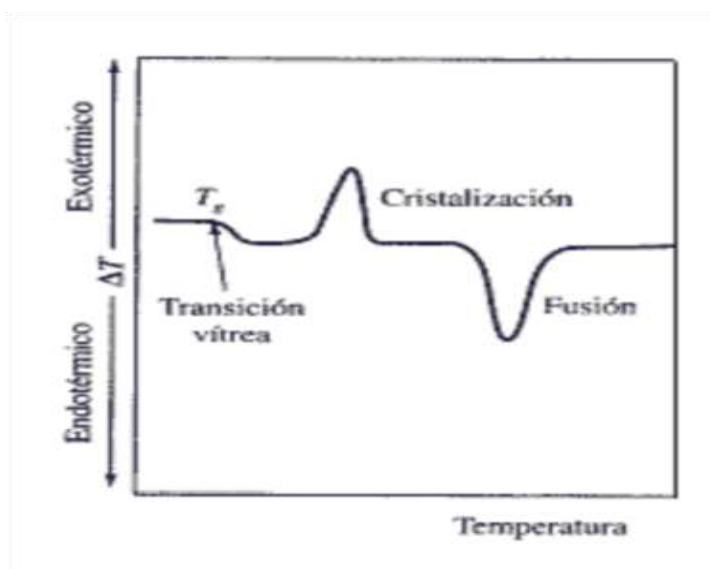


Figura 17: Termograma con proceso de fusión, cristalización y transición vítrea. Fuente: *Differential Scanning Calorimeter (DSC) TA Instruments Q100 – Wisconsin Centers for Nanoscale Technology – UW–Madison*

En la figura 17 podemos observar el termograma típico de una muestra amorfa, con un pequeño escalón asociado a la transición vítrea, cuyo inicio se asocia a  $T_g$ , un pico negativo asociado al proceso exotérmico de cristalización y finalmente un pico positivo asociado al proceso endotérmico de fusión. El escalón en  $T_g$  se debe a la variación de la capacidad calorífica por un cambio de estado que no implica una variación del calor específico tan grande como una transición de primer orden.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. DETALLES EXPERIMENTALES EN EL DSC

Se ha realizado la técnica del DSC para las dos muestras: el 2-bencilfenol y el mitotano. En el caso del 2-bencilfenol se introdujeron 4 mg de muestra en el interior de la cápsula de aluminio, que posteriormente se compactó con una prensa para ser introducida en el interior del equipo con otra cápsula utilizada como muestra de referencia. Posteriormente mediante el programa *TA Instrument Explorer* se fijó el flujo de nitrógeno a 25 mL/min y se realizaron medidas primero calentando desde 293 K hasta 343 K, después enfriando desde 343K hasta 213K y finalmente volviendo a calentar, para poder observar los cambios de fase tanto en el proceso de enfriamiento como en el de calentamiento, que se realizan a una velocidad de variación de temperatura constante de 5 K/min. En el caso del mitotano se ha realizado un proceso análogo con 8.46 mg de muestra, calentando desde 293K hasta 358 K, enfriando hasta 193 K y volviendo a calentar hasta 358K.

La lista de materiales utilizados en la realización de estas pruebas es la siguiente:

- Equipo DSC Q100 V9.9 Build 303
- Ordenador para computarizar los resultados
- Cápsulas de aluminio
- Pinzas
- Espátula
- Prensa selladora
- Microbalanza

### 4.2. DETALLES EXPERIMENTALES EN LA ESPECTROSCOPIA DIELECTRICA

Se introducen dos *spacers* de 50  $\mu\text{m}$  de fibra de vidrio con la intención de evitar el contacto entre las dos placas del condensador y generar un cortocircuito. A continuación, se introduce un anillo de teflón en la placa inferior del condensador para fijar los separadores, se introduce la muestra dentro del condensador y se coloca la parte superior del condensador.

Para estudiar la dinámica de la fase amorfa en el 2-bencilfenol, se funde la muestra sobre el condensador situado encima de una placa calefactora a 333 K. Seguidamente se programa en WinDeta una bajada de temperatura hasta 123 K y se comienzan a registrar las medidas a partir de esta temperatura, calentando hasta 233 K entre frecuencias de  $10^7$  y  $10^{-1}$  Hz. Los datos son registrados cada 2 K y la velocidad máxima de variación para la temperatura, para cambiar la temperatura de adquisición del espectro, que se midió siempre en condiciones isotermas, es de 10 K/min. Como se ha comentado anteriormente, al acabar la primera serie de espectros se ha hecho una segunda medida sobre la misma muestra, esta vez entre 213 y 225 K (temperaturas cercanas a  $T_g$ ) y ampliando la frecuencia hasta  $10^{-2}$  Hz, para obtener la máxima cantidad posible de información sobre la relajación primaria, cuyo pico se observa a muy baja frecuencia cerca de  $T_g$ .

Durante el DSC se observó que la muestra del 2-bencilfenol cristalizaba, por lo que se decidió estudiar la cinética de cristalización mediante espectroscopia dieléctrica, realizando un montaje análogo al del estudio de la dinámica de la fase amorfa, pero esta vez con un rango de frecuencias entre  $10^1$  y  $10^7$  Hz para dos temperaturas fijas respectivamente de 273 y 247 K.

En el caso del mitotano, para el estudio de la fase amorfa, la muestra se funde sobre la placa calefactora a 353 K. Posteriormente se programa una bajada de temperatura hasta 173 K y los datos comienzan a registrarse a partir de esta temperatura hasta 243 K. El rango de frecuencias es el mismo que en el caso del 2-bencilfenol (entre  $10^7$  y  $10^{-1}$  Hz) y los datos también se registran cada 2 K, con una velocidad de variación para la temperatura de 10 K/min.

En este caso para obtener la máxima información sobre el pico de relajación para temperaturas cercanas a  $T_g$ , se repiten las medidas ampliando el rango de frecuencias hasta  $10^{-1}$  en el intervalo de temperaturas comprendido entre 241 K y 255 K.

El caso del mitotano es distinto al del 2-bencilfenol porque fue durante el análisis de la espectroscopia dieléctrica cuando se observó que cristalizaba. De igual manera se decidió realizar el estudio de la cinética de cristalización fijando las temperaturas en 279 y 289 K y lanzando medidas en continuo (a tiempos sucesivos), en un rango de frecuencia comprendido entre  $10^2$  y  $10^6$  Hz.

La lista de los materiales utilizados durante la realización de las pruebas con espectroscopia dieléctrica:

- Equipo Alpha Analyzer de la empresa Novocontrol.
- Ordenador para computarizar los resultados obtenidos
- Condensador de 12 mm de diámetro
- Separadores o *spacers* de fibra de vidrio con 50  $\mu$ m de grosor
- Placa calefactora

- Espátula
- Pinzas
- Guantes
- Acetona y agua para limpiar el condensador antes y después de la muestra

### 4.3. TERMODINÁMICA Y DINÁMICA DE LA FASE AMORFA

Para poder predecir la temperatura de transición vítrea y otros posibles cambios de fase, además de la presencia de posibles polimorfismos en las muestras, se ha realizado un estudio mediante calorimetría diferencial de barrido de ambas muestras.

#### 4.3.1. RESULTADOS EN EL DSC

Para el 2-bencilfenol cristalino proporcionado por Sigma-Aldrich se ha obtenido una temperatura de fusión alrededor de 323 K. Enfriando a continuación el 2-bencilfenol desde la fase líquida, se observa una transición vítrea a 220 K, como se puede apreciar en el termograma de la figura 19, con un cambio de pendiente y de línea de base, debido a una variación de la capacidad calorífica. Esta variación es apreciable tanto en el enfriamiento como en el sucesivo calentamiento. En este último, se aprecia un pico negativo asociado a una transición de fase exotérmica (cristalización) durante el calentamiento. Sin embargo, la fase cristalina que se forma empieza a fundir a aproximadamente 288 K, es decir, 35 K más abajo que la temperatura de fusión de la fase cristalina estable del 2-bencilfenol. En la figura 18 se comenta la existencia de distintos polimorfos para el 2-bencilfenol, lo que podría explicar la presencia de este cambio de fase exotérmico en el termograma.



Figura 18: Confórmeros del 2-bencilfenol. Fuente: [13] 1. Katsyuba, S., Chernova, A. i Schmutzler, R. *Vibrational spectra and conformational isomerism of calixarene building blocks: 2-benzylphenol*. A: *Organic and Biomolecular Chemistry*. 2003, Vol. 1, núm. 4, p. 714-719. ISSN 14770520. DOI 10.1039/b211164k.

El pico endotérmico más pronunciado, visible tanto en el proceso de calentamiento como en el de enfriamiento, está asociado a la fusión del compuesto en su estado previo a la realización de la prueba y se da a aproximadamente a 324 K.

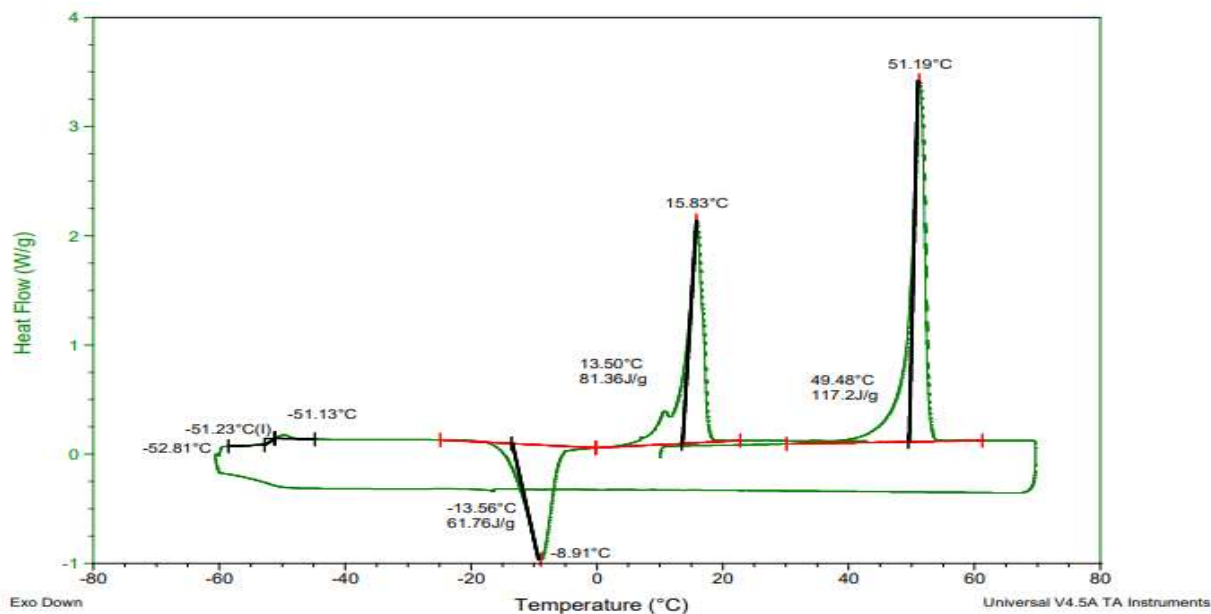


Figura 19: Representación con picos exotérmicos negativos para un termograma resultante de la realización de la técnica experimental DSC para el 2-bencilfenol calentando, posteriormente enfriando y finalmente volviendo a calentar, en un rango comprendido entre 213K y 343K.

Para el mitotano se ha obtenido una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 246K, como se puede apreciar en el termograma de la figura 20, con un cambio de pendiente debido a una variación de la capacidad calorífica apreciable tanto en el enfriamiento como en el calentamiento. La temperatura de fusión se aprecia en el pico de carácter endotérmico a una temperatura aproximada de 348 K. Al no presentar más picos característicos de transición de fase, se puede afirmar que durante la prueba de calorimetría diferencial de barrido la muestra de mitotano no ha cristalizado.

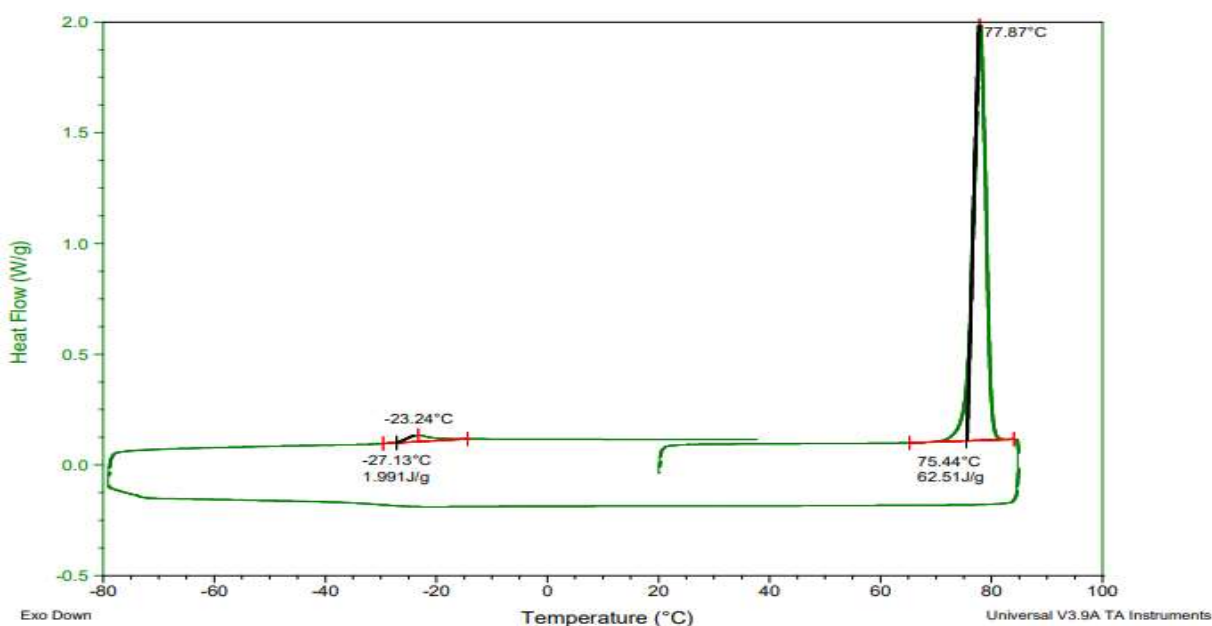


Figura 20: Representación con picos exotérmicos negativos para un termograma resultante de la realización de la técnica experimental DSC para el mitotano calentando y enfriando en un rango comprendido entre 193K y 358K.



### 4.3.2. RESULTADOS EN LA ESPECTROSCOPIA DIELECTRICA

Se han realizado dos pruebas de espectroscopia dieléctrica para estudiar la fase amorfa de los dos compuestos a analizar según las especificaciones comentadas en el apartado 4.2. Se han calentado ambas muestras hasta el punto de fusión y posteriormente se han enfriado a una velocidad de 10 K/min en el criostato hasta temperaturas por debajo de la transición vítrea para estudiar la dinámica de relajación en la fase amorfa a distintas temperaturas, en medidas isotermas con un incremento constante de la temperatura (2 K) entre un espectro y el siguiente.

En la figura 21 se puede observar el espectro de la parte imaginaria de la permitividad del 2-bencilfenol para las medidas realizadas. En los espectros adquiridos a las temperaturas más altas (p. ej., 239 K), se puede apreciar la señal de conductividad eléctrica a frecuencias bajas, visible como una recta de pendiente negativa en la gráfica con doble escala logarítmica de la figura 21.

Esta señal se desplaza hacia frecuencias más bajas a medida que disminuye la temperatura, hasta salir del rango experimental. Los picos característicos de relajación también se desplazan hacia frecuencias más bajas a medida que disminuye la temperatura, por lo que el pico de relajación primaria, que domina el espectro a más alta temperatura, es totalmente indetectable a la temperatura más baja (207K).

Las medidas a temperaturas cercanas a la de transición vítrea se han repetido ampliando el rango de frecuencia hasta  $10^{-2}$  Hz para poder apreciar la relajación primaria en el mayor rango de temperaturas posible.

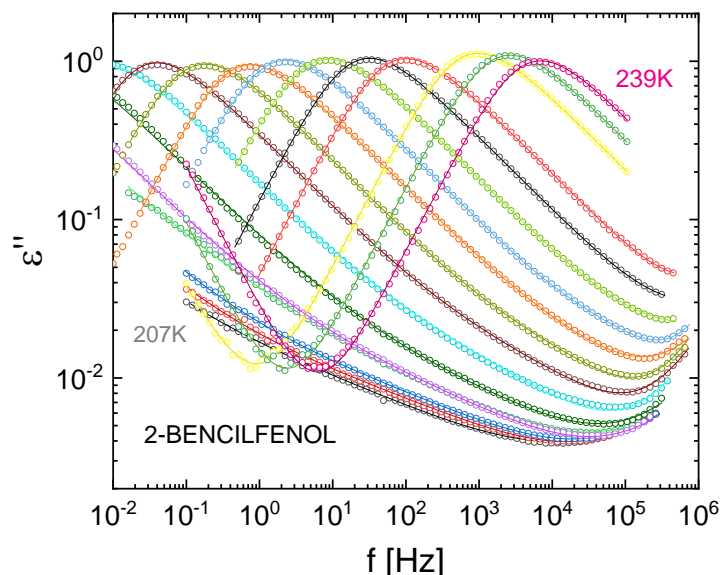


Figura 21: Espectro de pérdida obtenido calentando el 2-bencilfenol subenfriado desde la fase vítrea, entre 207 y 239K y realizando medidas cada 2K.

En la figura 22 se puede observar el espectro de la parte imaginaria de la permitividad del mitotano a las temperaturas estudiadas. Como en el caso anterior, en los espectros a temperatura más alta (p. ej., 283 K), se aprecia la señal de la conductividad para frecuencias inferiores a la que corresponde al máximo de la relajación primaria que domina la respuesta dieléctrica.

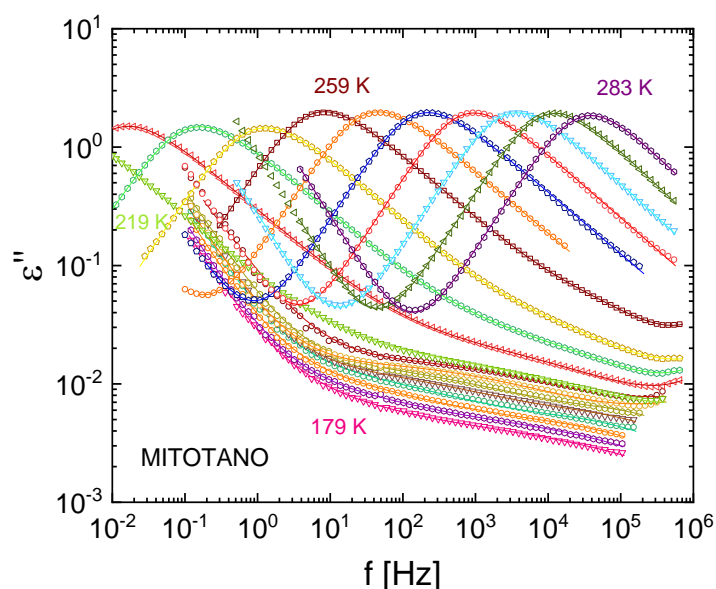


Figura 22: Espectro de pérdida obtenido calentando el mitotano subenfriado entre 179K y 283K, representado cada 4K desde 283K hasta 245K y cada 8K desde 245 a 179K.

Una vez obtenido el espectro de pérdida para ambos compuestos, se ha procedido a ajustar cada uno de los picos de pérdida mediante el programa WinFIT de la empresa Novocontrol. Para ajustar estos picos, se ha seleccionado el modelo de Havriliak-Negami ya que es el más general y, por tanto, permite ajustar en función de otros modelos según las necesidades, tan solo fijando los valores de los parámetros de forma.

Los parámetros para cada término que representa un proceso de relajación son los listados a continuación:

- **d\_eps(Δε):** Es la diferencia entre  $\epsilon'$  a frecuencia 0 ( $\epsilon_s$ ) i  $\epsilon'$  a frecuencia infinita ( $\epsilon_\infty$ ). Este valor es proporcional al área por debajo del pico del espectro de pérdida  $\epsilon''$ . Se relaciona con la altura del pico.
- **Tau (τ):** Es el ya mencionado tiempo de relajación. Este parámetro indica la posición del pico, y se calcula como el inverso de la frecuencia angular  $\omega$  en la que la parte imaginaria de la función de Havriliak-Negami tiene su máximo.
- **eps\_i (ε∞):** Épsilon infinita. Es el valor de la permitividad real  $\epsilon'$  a frecuencia infinita. Este valor solo sirve para ajustar la parte real del espectro, con lo cual no se tiene en cuenta a la hora de realizar el ajuste de los picos de pérdida

• **Alpha:** Rebautizado como  $a$  a lo largo de esta memoria para poder distinguirlo del símbolo asociado a la relajación primaria. Parámetro de forma que especifica el pendiente de la banda de baja frecuencia de la relajación del pico de pérdida (parte izquierda del pico). En una representación log para la función de Havriliak-Negami cambiando este parámetro se modificaría el ancho a media altura del pico.

• **Beta:** Rebautizado como  $b$  a lo largo de esta memoria para poder distinguirlo del símbolo asociado a la relajación secundaria. Es un parámetro asociado a la asimetría del pico asimetría. El producto  $-ab$  corresponde a la pendiente del pico de pérdida a las frecuencias más altas (parte derecha del pico). Como ocurre con el parámetro  $a$ , variando  $b$  también se define el ancho a media altura del pico.

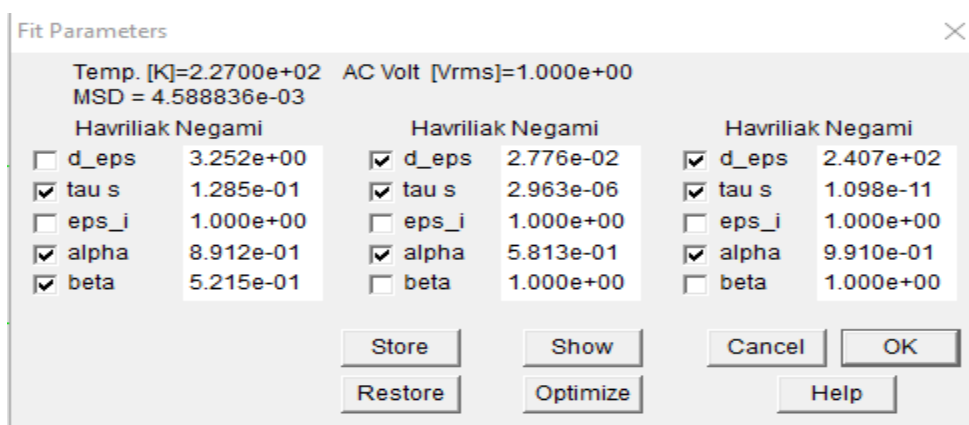


Figura 23: Ventana de ajuste del programa WinFit en que aparecen los parámetros ajustables para la recta de conductividad y la función de Havriliak-Negami. Las casillas vacías indican que ese parámetro será fijo durante el cálculo del ajuste.

WinFIT realiza el ajuste de los puntos experimentales a partir de la modificación de los parámetros seleccionados en la casilla de la ventana de ajuste, tratando de minimizar la desviación cuadrática mediana entre la función obtenida y los puntos a tratar en cuestión. En caso de estar ajustando mediante la recta de conductividad y una función Havriliak-Negami simultáneamente, la desviación mediana cuadrática es calculada mediante la siguiente función:

$$MSD(\sigma, N, \Delta\epsilon, \epsilon_{\infty}, \tau, \alpha, \beta) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I [\epsilon''(\omega_i, \sigma, N, \Delta\epsilon, \epsilon_{\infty}, \tau, \alpha, \beta) - \epsilon''_{\text{exp}}(\omega_i)]^2}{i - 1}} \quad (\text{Ec.35})$$

Donde  $\epsilon''_{\text{exp}}$  representa la parte imaginaria de la permitividad compleja obtenida experimentalmente en función de cada una de las frecuencias en que se han registrado las medidas.

A través de procesos de ajuste con dos o tres componentes espectrales, se llega a la conclusión de que el espectro de pérdida para el 2-bencilfenol en todo el rango de temperaturas se puede ajustar mediante dos componentes dieléctricas, en concreto, un pico de relajación asociado a los movimientos intermoleculares (relajación primaria), y otro cuyo origen se discute más adelante (relajación secundaria).

En la figura 24 se puede observar como la suma de las componentes (línea verde) ajusta todos los puntos experimentales. La línea discontinua roja hace referencia al ajuste del pico de relajación primaria ( $\alpha$ ) y la línea discontinua azul hace referencia al ajuste de la componente de relajación secundaria ( $\beta$ ).

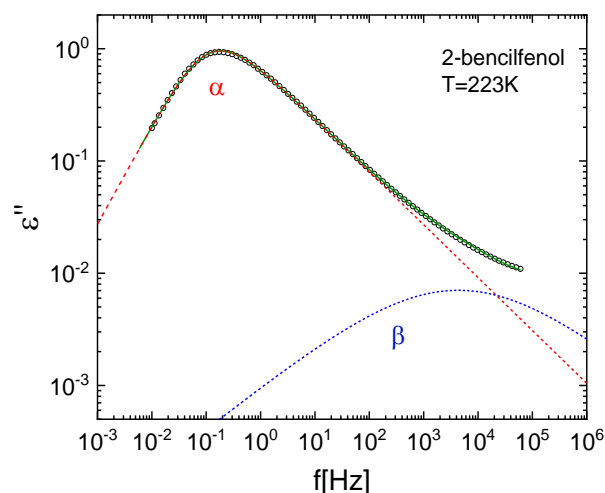


Figura 24: Ajuste a 223K de los valores obtenidos experimentalmente para la parte imaginaria de la permitividad compleja en el 2-bencilfenol mediante la combinación de un pico de pérdida asociado a la relajación primaria ( $\alpha$ ) y otro asociado a la relajación secundaria ( $\beta$ )

En el mitotano se ha observado que era necesario ajustar el espectro de pérdida mediante tres picos de relajación, uno primario ( $\alpha$ ) y dos secundarios ( $\beta$  y  $\gamma$ ). En la figura 25, se puede ver, análogamente al ajuste del 2-bencilfenol, una línea verde que representa el ajuste total como suma de los picos de relajación  $\alpha$  y  $\beta$  para los valores de la parte imaginaria de la permitividad obtenidos experimentalmente durante el estudio dieléctrico del compuesto.

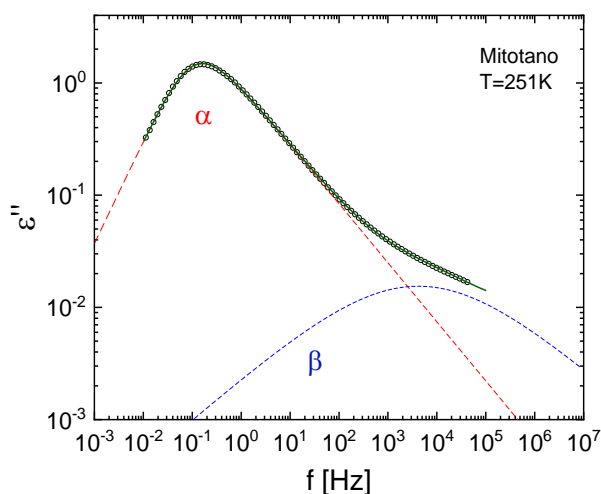


Figura 25: Ajuste a 251K de los valores obtenidos experimentalmente para la parte imaginaria de la permitividad compleja en el mitotano mediante la combinación de un pico de pérdida asociado a la relajación primaria ( $\alpha$ ) y otro asociado a la relajación secundaria ( $\beta$ )

Sin embargo, en la figura 26 queda reflejada la necesidad de añadir un tercer pico (línea discontinua rosa) para ajustar los espectros experimentales a bajas temperaturas.

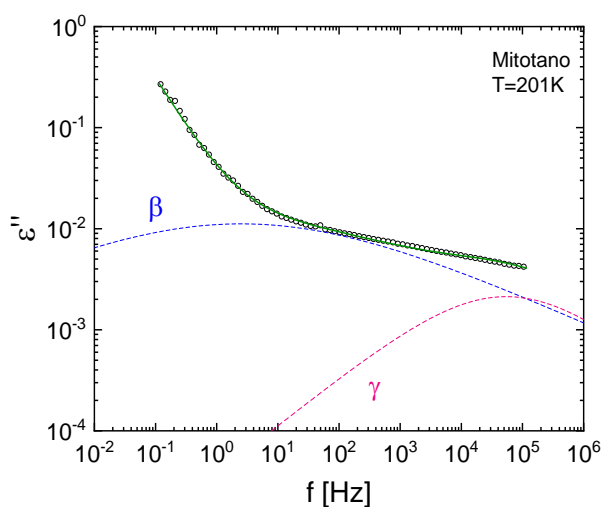


Figura 26: Ajuste a 201K de los valores obtenidos experimentalmente para la parte imaginaria de la permitividad compleja en el mitotano mediante la combinación de un pico de pérdida asociado a las relajaciones secundarias  $\beta$  y  $\gamma$ .

Una vez realizado el ajuste de los espectros experimentales, se puede analizar la dinámica de la fase amorfa a partir del estudio de la evolución de los parámetros a medida que cambia la temperatura. El parámetro más importante para entender los movimientos moleculares a nivel cooperativo e intramolecular es la posición en frecuencia de los picos, o equivalentemente de los tiempos característicos  $\tau$ , que se suelen representar mediante la gráfica semilogarítmica de Arrhenius (ver apartado 2.4.1).

El origen de la relajación primaria siempre es consecuencia de los movimientos cooperativos a nivel molecular. Sin embargo, la relajación secundaria puede corresponder a movimientos de subgrupos moleculares o, tal y como proponían Johari y Goldstein, puede tener el mismo origen que la relajación primaria, pero dándose sólo de forma localizada en zonas del vidrio de menor densidad, conocidas como “islas” (ver apartado 2.4.2).

Una forma directa de afirmar que la relajación secundaria es del tipo propuesto por Johari y Goldstein consiste en calcular la posición que debería tener el pico  $\beta$  en función de los resultados obtenidos en el ajuste para el pico  $\alpha$  según el llamado “Coupling Model”. Si la posición del pico  $\beta$  para las distintas temperaturas, coincide con la posición del pico calculada con la ecuación del Coupling Model, se puede concluir que la relajación secundaria es del tipo Johari y Goldstein. Tal ecuación es:

$$\tau_{CM}(T) = t_c^{1-k} \cdot \tau_\alpha(T)^{k'} \quad (\text{Ec.36})$$

Donde  $t_c$  es un tiempo característico universal igual a  $2 \cdot 10^{-12}$  para todos los formadores de vidrios,  $\tau_\alpha$  es la posición del pico de relajación primaria (que es una función muy rápidamente variable de la temperatura) y  $k'$  es un coeficiente que se relaciona con el nivel de cooperación dinámica entre las moléculas durante las dinámicas de relajación. Este coeficiente se puede calcular como:

$$k' = (a \cdot b)^{1/1,23} \quad (\text{Ec.37})$$

Donde  $a$  y  $b$  son los parámetros de forma para el pico de relajación primaria.

En la figura 26 se puede observar como el tiempo característico de la relajación secundaria del 2-bencilfenol, obtenido mediante los ajustes, no coincide con el valor calculado mediante el Coupling Model. Esto podría ser un indicativo de que el origen del pico secundario reflejado a bajas temperaturas puede tener su origen en movimientos intramoleculares. En el artículo [5] se habla de la existencia de tres confórmeros para el 2-bencilfenol, cuya reestructuración molecular para pasar de uno a otro podría ser la causa de la aparición de esta relajación secundaria.

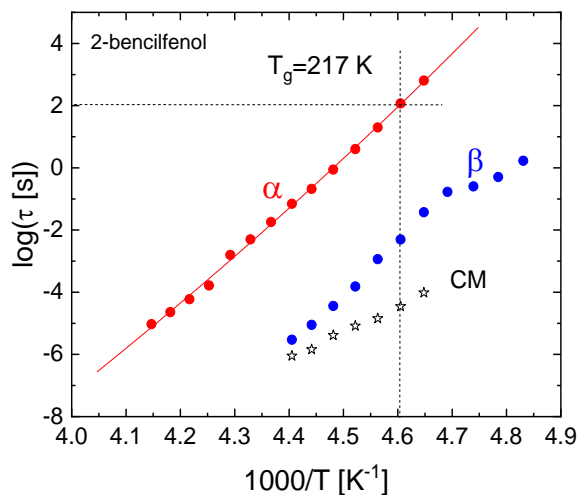


Figura 27: Gráfica Arrhenius del tiempo de relajación primario ( $\tau_\alpha$ ) y secundario ( $\tau_\beta$ ) del 2-bencilfenol y valores obtenidos para el tiempo de relajación obtenidos mediante el Coupling Model.

En el caso del mitotano, tal y como se puede ver en la figura 28, los valores obtenidos a partir del Coupling Model para la posición del pico  $\beta$  se aproximan mucho a los valores obtenidos mediante el ajuste de los valores experimentales. Por tanto, se puede afirmar que el origen de la relajación secundaria  $\beta$  es el de la teoría desarrollada por Johari y Goldstein.

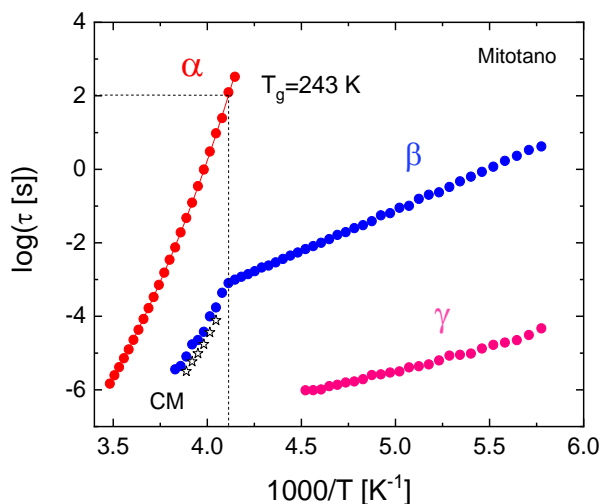


Figura 28: Gráfica Arrhenius del tiempo de relajación primario ( $\tau_\alpha$ ) y secundarios ( $\tau_\beta$  y  $\tau_\gamma$ ) del mitotano y valores obtenidos para el tiempo de relajación obtenidos mediante el Coupling Model.

En el caso del mitotano, hay otro tipo de pico de relajación y cuyo origen podría asociarse a la rotación respecto del enlace C-C central (entre el carbono del grupo diclorometilo y el carbono enlazado a ambos anillos), es decir, la rotación del grupo diclorometilo; o a la rotación de un clorobenceno respecto del enlace covalente con el carbono central.

En la figura 29 se muestran los ajustes, facilitados por el grupo de caracterización de materiales (GCM) de la EEBE, para los tiempos de relajación en fase amorfa para la 2-bromobenzofenona en comparación con los del mitotano. En la 2-bromobenzofenona no existe un grupo equivalente al diclorometilo presente en el mitotano, por lo que al coincidir las frecuencias para la relajación  $\gamma$  en ambos compuestos, se puede sugerir que el origen de este movimiento es la rotación del clorobenceno respecto del enlace covalente con el carbono central, tal y como refleja la figura 30.

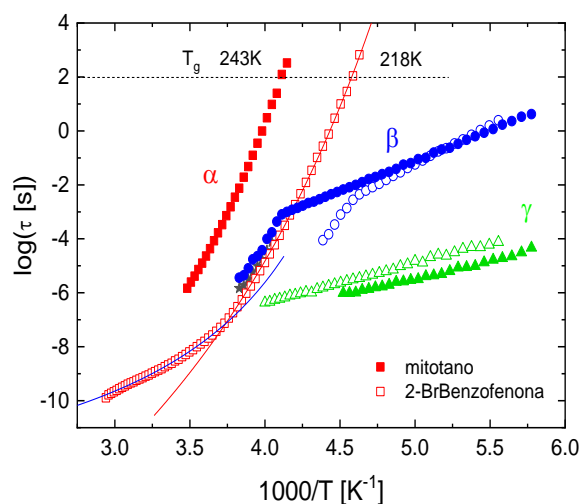


Figura 29: Gráfica Arrhenius del mitotano (figuras llenas) y la 2-bromobenzofenona (figuras vacías).

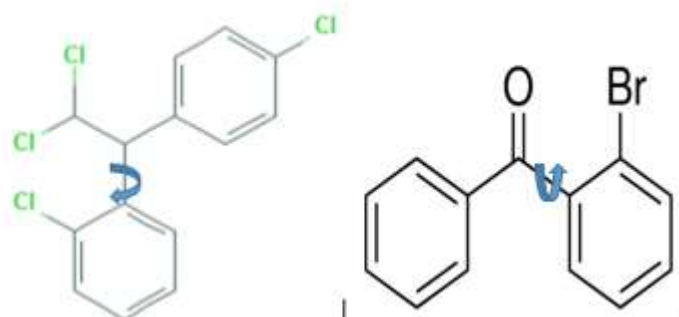


Figura 30: Rotación del enlace del clorobenceno asimétrico respecto del enlace covalente con el carbono central en el mitotano (a la izquierda) y rotación del enlace del bromobenceno respecto al carbono central en la 2-bromobenzofenona (a la derecha).

Como se ha comentado anteriormente la fragilidad en un vidrio caracteriza la rapidez con que la dinámica de un material se ralentiza a medida que se enfría hacia la transición vítrea. Es decir, la fragilidad refleja el nivel de desviación que tiene la dependencia del tiempo de relajación con la temperatura respecto al comportamiento de Arrhenius en un compuesto.

Se ha utilizado la ecuación de Vögel-Fulcher-Tammann (VFT) (Ec.16) para ajustar los valores del tiempo de relajación primaria obtenidos mediante el ajuste experimental. En las figuras 27 y 28 se puede ver



representado el ajuste mediante esta función mediante una línea roja continua en los tiempos de relajación primaria. Los valores de los parámetros obtenidos en la ecuación de Vögel-Fulcher-Tammann para este ajuste son los siguientes:

2-BENCILFENOL		MITOTANO	
D	131	D	23
To [K]	95	To [K]	167
Log ( $\tau$ [s])	-42	Log( $\tau$ [s])	-20

Tabla 2 : Valores de los parámetros en los ajustes VFT para el 2-bencilfenol y el mitotano

Ajustando los valores experimentales con esta función se obtienen valores de 217,2 K y de 242,7 para las temperaturas de transición vítrea.

Conociendo la temperatura de transición vítrea obtenida para las dos muestras durante la espectroscopia se puede realizar el gráfico de Angell a partir de la Ec.17 y calcular el índice cinético de fragilidad  $m$  para ambos compuestos.

En la figura 28 se puede observar el gráfico de Angell para el 2-bencilfenol con el índice cinético de fragilidad  $m=78$  obtenido a partir de la pendiente del ajuste lineal cuando  $T_g/T=1$ , es decir, a la temperatura de transición vítrea. Se puede comparar este valor con los que se ha conseguido a partir de las pruebas realizadas en el artículo [5], donde se ha calculado el valor del índice cinético de fragilidad a mediante la determinación de la temperatura de transición vítrea a partir de la interpretación de termogramas. Los valores obtenidos están entre 61 y 84 para el índice de fragilidad cinética, por lo que el valor obtenido a partir de la espectroscopia dieléctrica está en un rango coherente con los valores obtenidos en el artículo y se puede afirmar que se trata de un compuesto con baja fragilidad. Normalmente los peróxidos orgánicos acostumbran a ser compuestos con una fragilidad alta. Sin embargo, los alcoholes son una excepción debido a la presencia de puentes de hidrógeno en su estructura que implican la necesidad de una energía de activación alta para formar diferentes configuraciones.

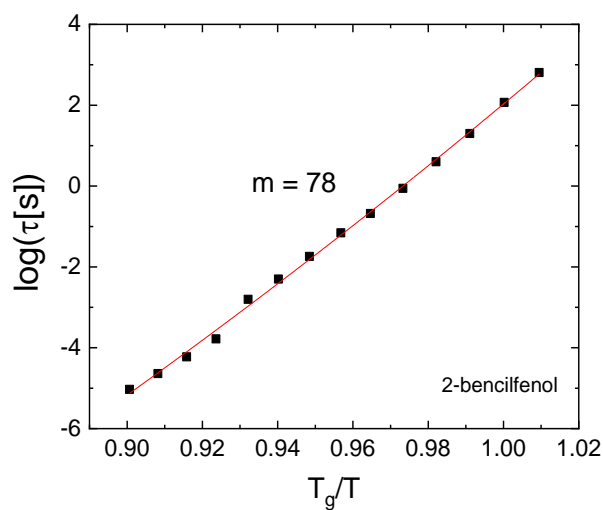


Figura 31: Gráfica de Angell para el 2-bencilfenol

Análogamente, en la figura 31 de la gráfica de Angell para el mitotano, se refleja el valor obtenido para el índice cinético de fragilidad,  $m=69$ . Por lo que se sabe que el 2-bencilfenol es un compuesto más frágil que el mitotano y su dependencia del tiempo de relajación respecto al tiempo se aleja más de un comportamiento tipo Arrhenius aun contando con puentes de hidrógeno en su estructura.

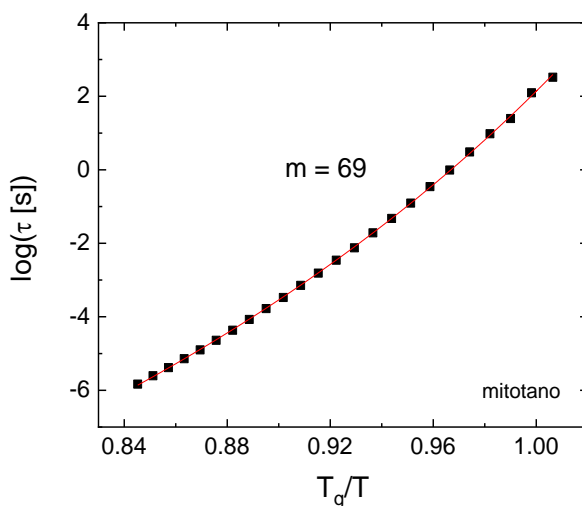


Figura 32: Gráfica de Angell para el mitotano.

Como ya se ha comentado, los parámetros de forma  $a$  y  $b$  determinan el modelo de ajuste para los picos de relajación. A continuación, se exponen los resultados obtenidos para los parámetros de forma de cada pico en función de la temperatura.

En la figura 33 se puede observar los parámetros de forma para cada uno de los picos de ajuste ( $\alpha$  y  $\beta$ ) en el 2-bencilfenol, para las temperaturas a las que se han realizado los ajustes en cuestión. En el pico de relajación primaria se puede observar que el parámetro  $a$  se mantiene constante alrededor de un valor de 0,90 , mientras que el valor de  $b$  se mantiene constante en valores que oscilan entre 0,50 y 0,55. Por tanto, este pico ha sido ajustado mediante el modelo de Havriliak-Negami, por ser el modelo más general para los picos asimétricos. En el caso del pico de relajación secundario, el parámetro  $a$  tiene valores bajos a temperaturas bajas que aumentan a medida que lo hace la temperatura. El factor de forma  $b$  es constante e igual a la unidad, por lo que se tiene un pico simétrico con  $0 < a < 1$ , lo que corresponde al modelo matemático de Cole-Cole.

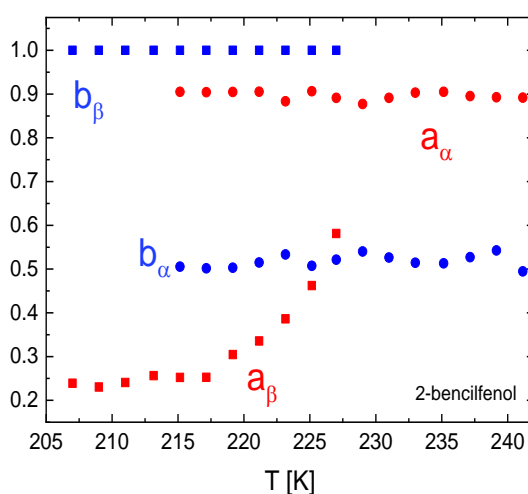


Figura 33: Parámetros de forma  $a$  y  $b$  para los picos de relajación  $\alpha$  (formas circulares) y  $\beta$  (formas cuadradas) en función de la temperatura para el 2-bencilfenol.

En las figuras 34, 35 y 36 se pueden observar los parámetros de forma para cada uno de los picos de ajuste ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) en el mitotano. En el caso del pico de relajación primario ni  $a$  ni  $b$  son constantes, por lo que el ajuste se realiza con el modelo general de Havriliak Negami. Para el pico de relajación  $\beta$  se y un valor prácticamente constante para  $a$  que se vuelve creciente alrededor de 250K y un valor constante para  $b$  igual a la unidad, por lo que al obtener un pico simétrico con  $0 < a < 1$  el modelo que mejor lo ajusta es el de Cole-Cole. El pico de relajación  $\gamma$  tiene un comportamiento parecido, con  $0 < a < 1$  y  $b$  igual a la unidad, por lo que el modelo matemático que mejor ajusta este pico también es el Cole-Cole.

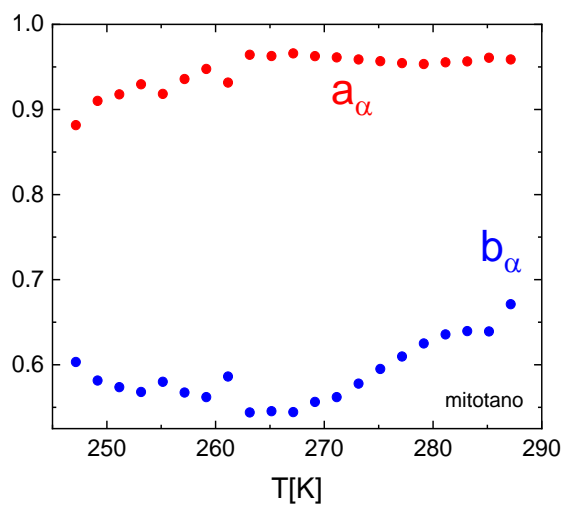


Figura 34: Parámetros de forma  $a$  y  $b$  para el pico de relajación  $\alpha$  en función de la temperatura en el mitotano.

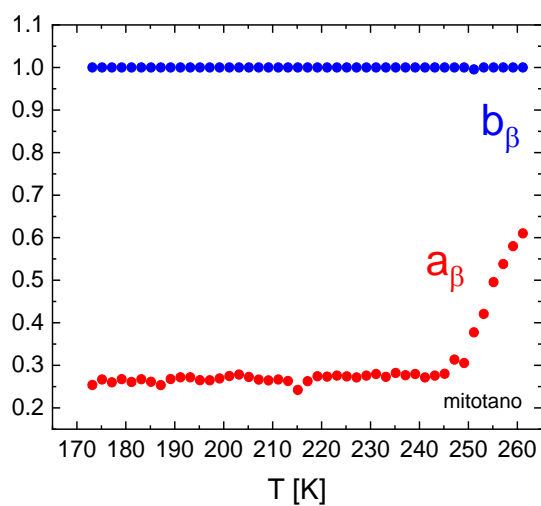


Figura 35: Parámetros de forma  $a$  y  $b$  para el pico de relajación  $\beta$  en función de la temperatura en el mitotano.

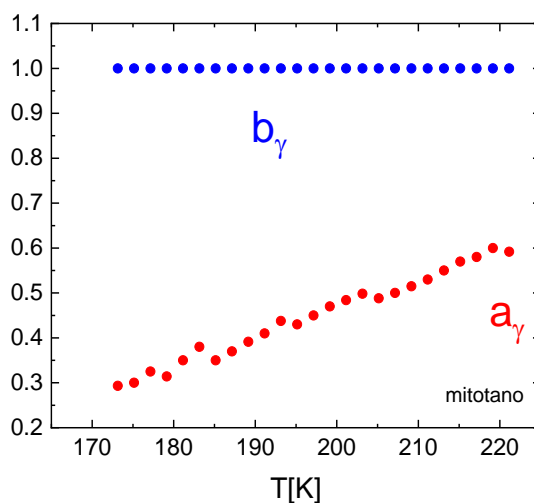


Figura 36: Parámetros de forma a y b para el pico de relajación  $\gamma$  en función de la temperatura en el mitotano.

A continuación, para completar la exposición de los parámetros de ajuste utilizados para los picos de relajación de ambas muestras, se adjunta los valores de la *strength*, proporcional al número de moléculas que se están moviendo, para cada muestra, tal y como expresa la siguiente ecuación:

$$\Delta\epsilon = \frac{1}{3\epsilon_0} \cdot \frac{\mu}{k'T} \cdot \frac{N}{V} \tag{Ec.38}$$

Donde  $\mu$  es el módulo del momento dipolar y N es el número total de dipolos en el volumen V. Esta ecuación concuerda con los resultados obtenidos para la relajación primaria en el mitotano, tal y como muestra la figura 38, ya que la *strength* decrece a medida que aumenta la temperatura. Sin embargo, en la figura 37 se puede observar que la *strength* aumenta a medida que lo hace la temperatura. Una posible explicación para este fenómeno es que los puentes de hidrógeno ayuden a la formación de clústeres de moléculas con un momento del dipolo total del clúster pequeño. Esto ocurre, por ejemplo, si se forman dímeros enlazados por puentes de hidrógeno, porque los grupos hidroxilo se orientan de manera antiparalela, lo que comporta que la suma vectorial de los dipolos de ambas moléculas (cada uno esencialmente dado por el grupo hidroxilo) sea nula. A medida que aumenta la temperatura, la formación de estos clústeres es cada vez menos probable, por lo que el módulo del momento dipolar total aumenta y en consecuencia lo hace también la *strength*.

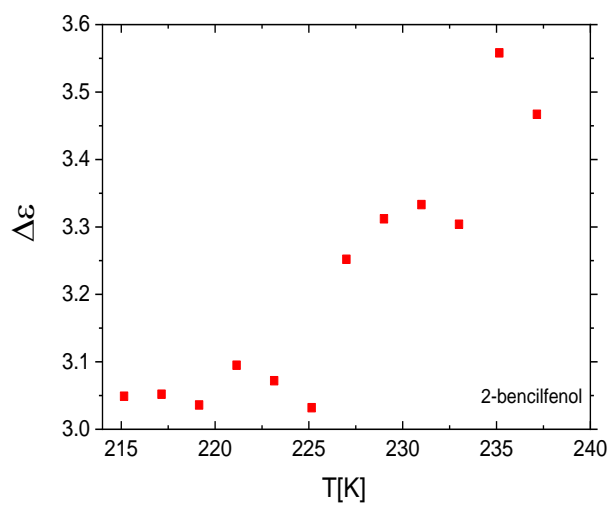


Figura 37: Variación de la *strength* para el pico de relajación  $\alpha$  en función de la temperatura durante el estudio dieléctrico del 2-bencifenol.

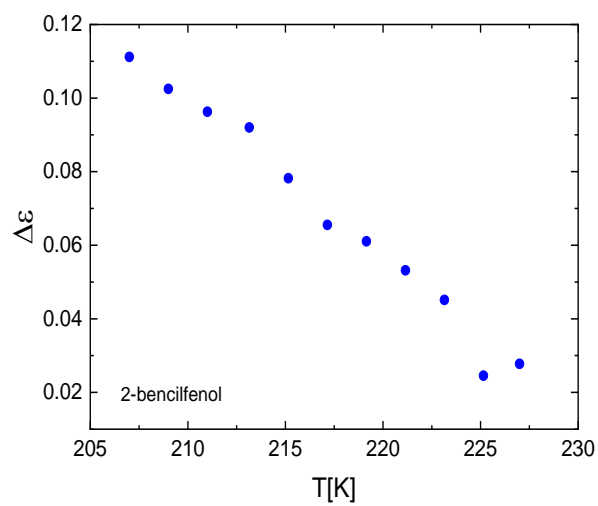


Figura 38: Variación de la *strength* para el pico de relajación  $\beta$  en función de la temperatura durante el estudio dieléctrico del 2-bencifenol.

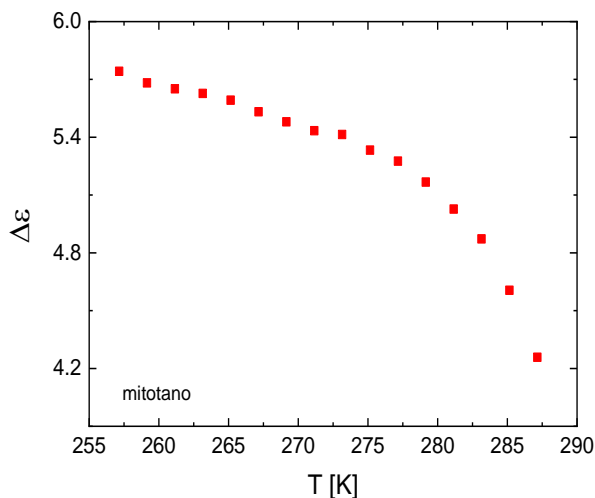


Figura 39: Variación de la strength para el pico de relajación  $\alpha$  en función de la temperatura durante el estudio dieléctrico del mitotano.

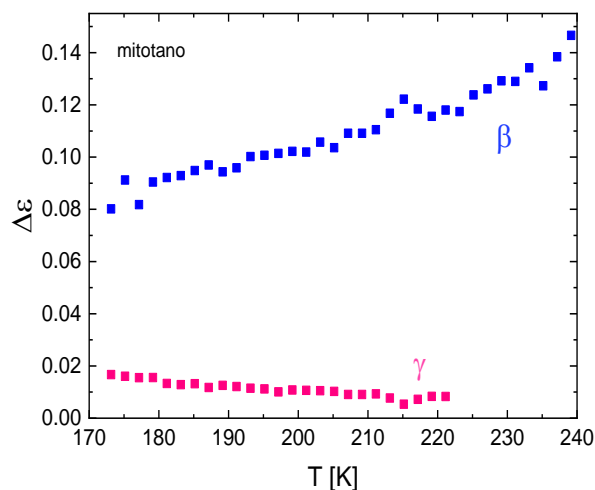


Figura 40: Variación de la strength para el pico de relajación  $\beta$  (puntos azules) y para el pico  $\gamma$  (puntos rosas) en función de la temperatura durante el estudio dieléctrico del mitotano.

#### 4.4. RESULTADOS EN EL ESTUDIO DE LA CRISTALIZACIÓN

Para el estudio de la cristalización se ha realizado un análisis mediante espectroscopia dieléctrica de 2 muestras de 2-bencilfenol a 237 y 247K y de dos muestras de mitotano a 279K y 289 K y se han recogido las medidas lanzadas en continuo de la parte real y la parte imaginaria de la permitividad.

Durante la cristalización las moléculas adoptan posiciones fijas, por lo que no se pueden formar dipolos inducidos en la molécula y el pico de relajación primaria cada vez se hace menos pronunciado hasta que el compuesto completa la cristalización y el pico se vuelve totalmente plano.

En las figuras 41, 42, 43 y 44 se puede apreciar como el pico de relajación primaria para el 2-bencilfenol se va aplanando a medida que avanza la cristalización hasta volverse una línea prácticamente horizontal, momento en el que la cristalización se ha completado. Por lo que el área bajo la curva debe ser nula ya que no se pueden registrar movimientos moleculares cooperativos asociados a las alteraciones generadas por la aplicación del campo eléctrico externo.

En la figura 41, donde se muestra la pérdida del pico de relajación primaria, se observa un aumento de la conductividad. Esto indica que el mecanismo de conducción eléctrica es diferente en la fase líquida (en la que la conductividad suele ser debida a iones, o sea impurezas cargadas) y en la fase cristalina metaestable del 2-bencilfenol. En concreto, es posible que la conductividad en la fase cristalina sea por movimiento de electrones, o protones por el mecanismo de Grotthuss, que consiste en una sucesión de "saltos" de protones (H<sup>+</sup>), a través de una red de puentes de hidrógeno, de molécula a molécula.

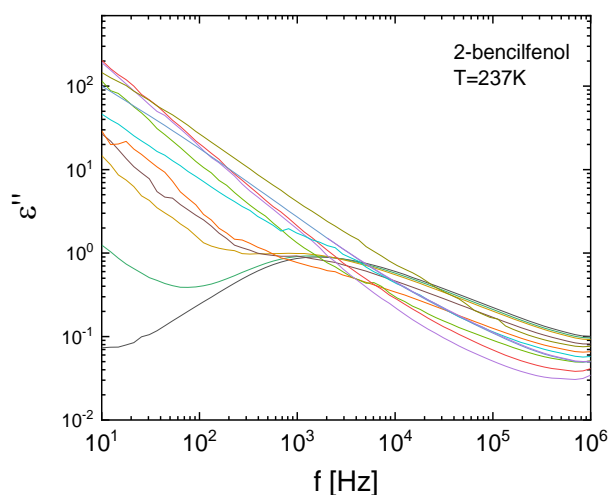


Figura 41: Picos de relajación primaria a 237K en el 2-bencilfenol medidos en continuo a diferentes instantes durante la cristalización.



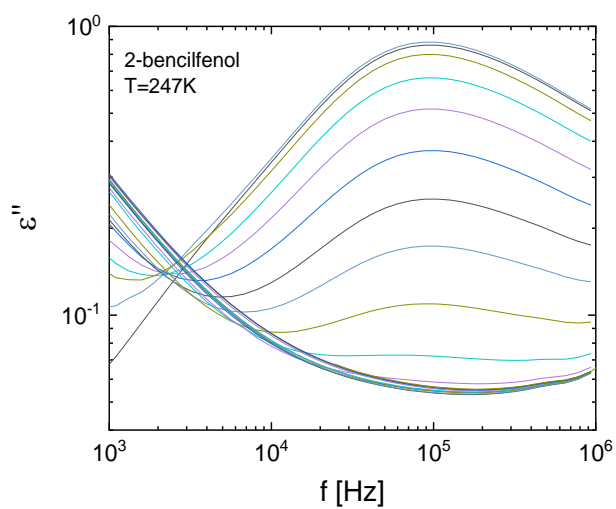


Figura 42: Picos de relajación primaria a 247K en el 2-bencilfenol medidos en continuo a diferentes instantes durante la cristalización.

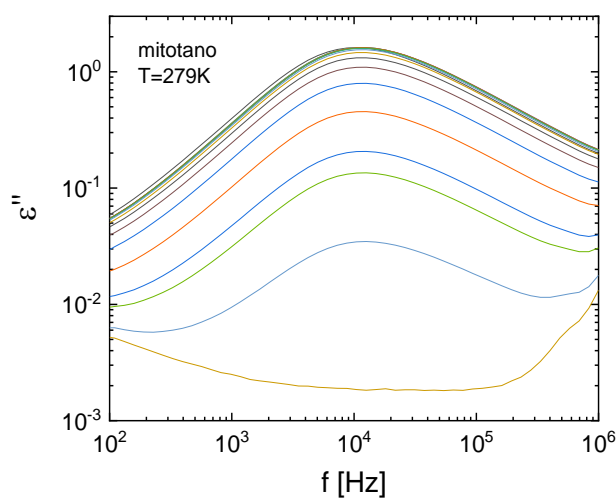


Figura 43: Picos de relajación primaria a 279K en el mitotano medidos en continuo a diferentes instantes durante la cristalización.

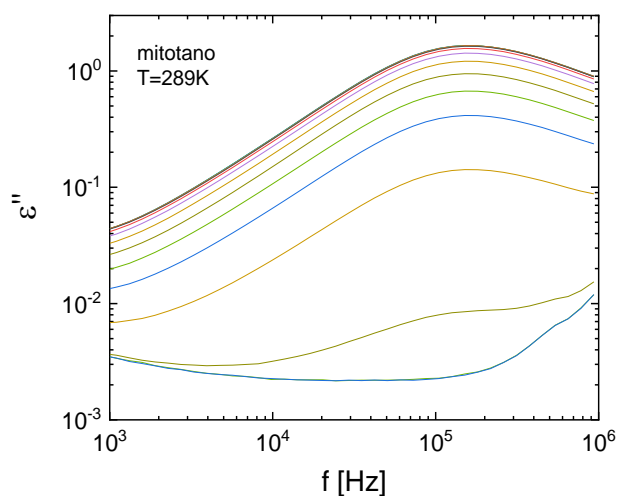


Figura 44: Picos de relajación primaria a 289K en el mitotano medidos en continuo a diferentes instantes durante la cristalización.

Otra manera de observar la desaparición de los movimientos intermoleculares debido a la formación de la red cristalina se puede ver en las figuras 45, 46, 47 y 48, donde la *strength* también va disminuyendo hasta desaparecer cuando se completa la cristalización, ya que por mucho que el campo actúe sobre la muestra no se efectuarán movimientos que generen respuesta y esto también queda reflejado en la parte real de la permitividad.

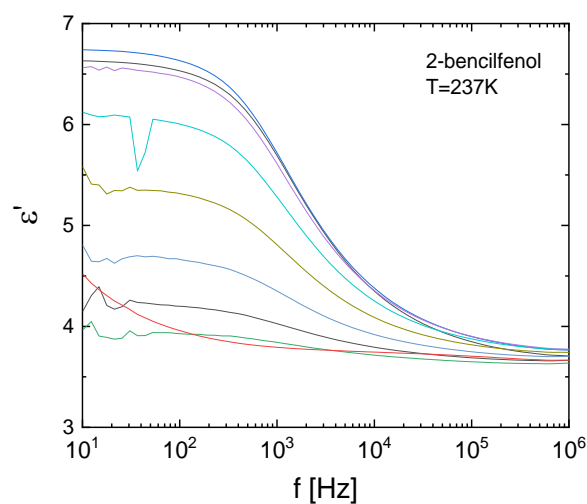


Figura 45: Espectro de la parte real de la permitividad durante la cristalización del 2-bencilfenol a 237K.

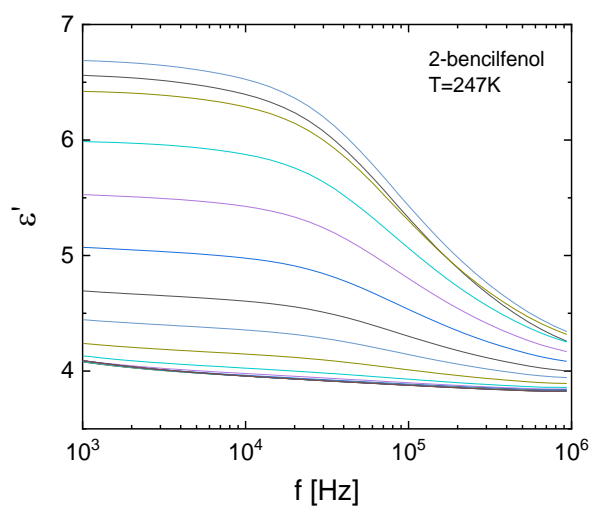


Figura 46: Espectro de la parte real de la permitividad durante la cristalización del 2-bencilfenol a 247K.

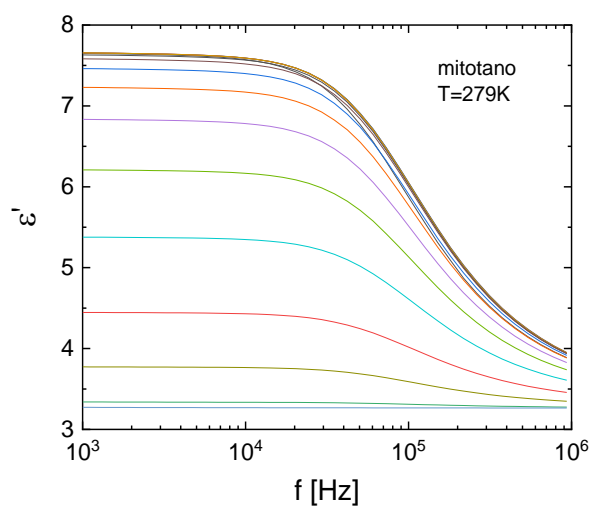


Figura 47: Espectro de la parte real de la permitividad durante la cristalización del mitotano a 279K

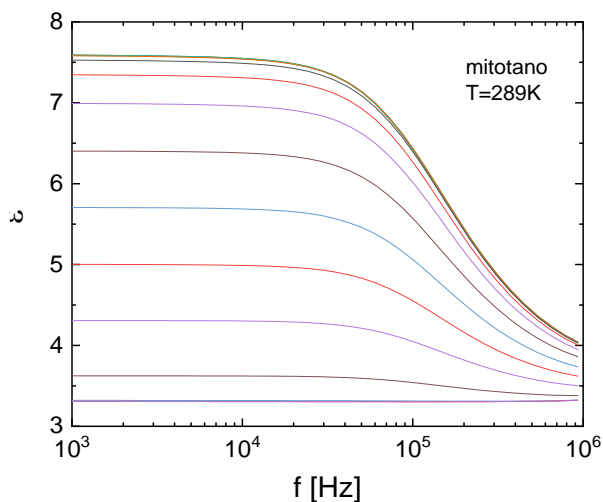


Figura 48: Espectro de la parte real de la permitividad durante la cristalización del mitotano a 289K

Para conocer el tiempo de inducción a la cristalización  $t_0$ , es decir, el tiempo en el que el compuesto empieza a cristalizar, se ha fijado una frecuencia del espectro de la parte real de la permitividad obtenido en cada uno de los procesos de cristalización.

Como se puede observar en las figuras 49 y 51 el valor de  $t_0$  se obtiene representando la evolución del valor de la permitividad real a esa frecuencia en función del tiempo y encontrando la intersección entre la parte lineal en los instantes iniciales (cuando la muestra aún no ha empezado a cristalizar) con la curva que se genera cuando el valor de la permitividad real empieza a bajar (el compuesto empieza a cristalizar).

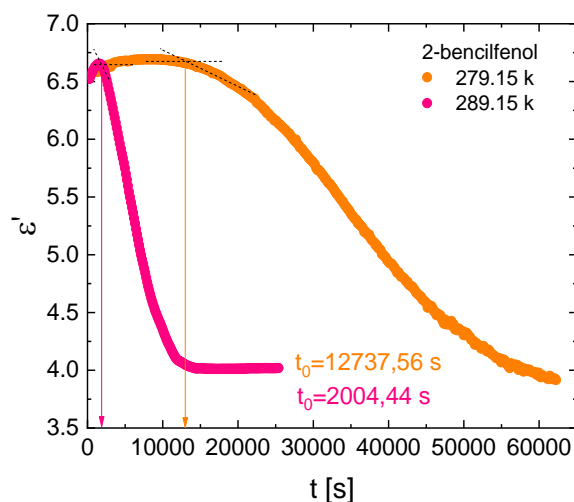


Figura 49: Permitividad real en función del tiempo a la frecuencia de 53Hz para el proceso de cristalización del 2-bencilfenol a 237K y a la frecuencia de 2.734,43 Hz para el proceso de cristalización del 2-bencilfenol a 247K .

En la figura 50 se observa que al principio de la cristalización para el 2-bencilfenol la *strength* aumenta, como si se hubiesen formado inicialmente unos núcleos que luego se han fundido para volver a la fase de líquido subenfriado. Esta observación está en acuerdo con el artículo [14], en el cual se ha realizado una prueba DSC para el 2-bencilfenol y se ha registrado la presencia de distintos tipos de nucleación a medida que varían la etapa de crecimiento y la temperatura.

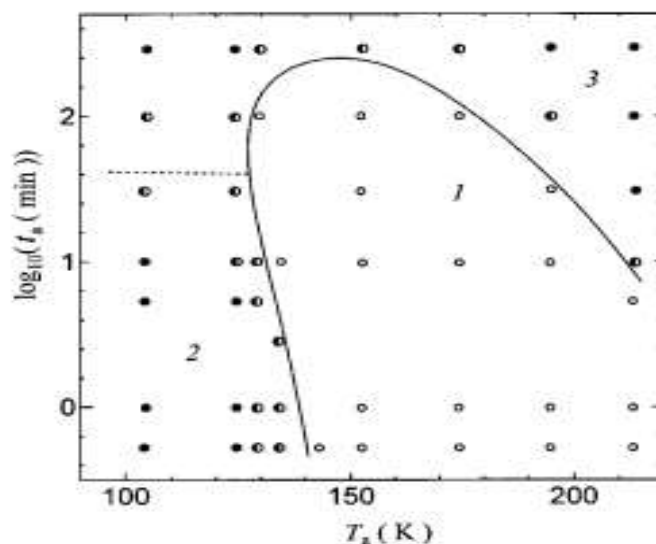


Figura 50: Presencia o ausencia de núcleos cristalinos en el líquido subenfriado del o-bencilfenol. El círculo abierto en la región 1 indica que no se encontró ningún núcleo cristalino. El círculo cerrado en la región 2 indica que los núcleos cristalinos de la fase metaestable fueron encontrados en la etapa inicial del crecimiento por DSC. El círculo cerrado en la región 3 indica que los núcleos cristalinos de la fase metaestable fueron encontrados en un período de crecimiento largo. El círculo medio lleno representa la situación en la que se encontraron los núcleos de cristal en algunas de las mediciones y en otras no. Fuente: [14] 1. Paladi, F. i Oguni, M. *Anomalous generation and extinction of crystal nuclei in nonequilibrium supercooled liquid o-benzylphenol*. A: *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2002, Vol. 65, núm. 14, p. 1442021-1442026. ISSN 01631829. DOI 10.1103/PhysRevB.65.144202.

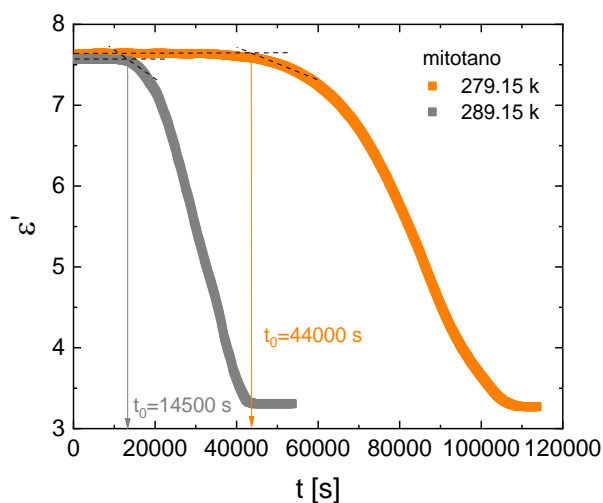


Figura 51: Permitividad real en función del tiempo a la frecuencia de 4.724,80 Hz para el proceso de cristalización del mitotano a 289K y fijando la frecuencia a 3.281,10 Hz para el proceso de cristalización del mitotano a 279K

Cabe destacar que en ambos compuestos el proceso de cristalización tiene un tiempo de inducción a la cristalización cuando mayor es la temperatura.

Para estudiar la cinética de cristalización se utiliza la permitividad real normalizada, obtenida a partir de la Ec.33. Para calcularla se necesitan conocer los parámetros  $\epsilon_{\infty}$ ,  $\epsilon_0$  y  $t_0$ . Estos valores son los valores de la permitividad para el instante inicial de la cristalización  $t_0$  y para el instante en que la cristalización se ha completado respectivamente. A continuación, se adjuntan las tablas resumen para los valores obtenidos de estos dos parámetros en cada proceso de cristalización:

2-bencilfenol a 237K		2-bencilfenol a 247K		Mitotano a 279K		Mitotano a 289K	
$\epsilon_{\infty}$	3,93	$\epsilon_{\infty}$	4,01	$\epsilon_{\infty}$	3,23	$\epsilon_{\infty}$	3,29
$\epsilon_0$	6,69	$\epsilon_0$	6,64	$\epsilon_0$	7,60	$\epsilon_0$	7,56

Tabla 3: Valores de  $\epsilon_0$  y  $\epsilon_{\infty}$  para cada proceso de cristalización.

El resultado de ajustar la permitividad real normalizada a cada instante de tiempo, se puede ver reflejado en las figuras 52 y 53:

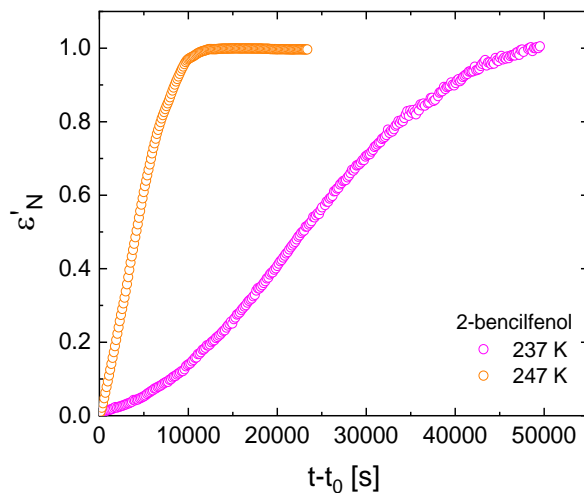


Figura 52: Representación de la permitividad real normalizada en función del tiempo para el 2-bencilfenol en los procesos de cristalización a 237K y 247K.

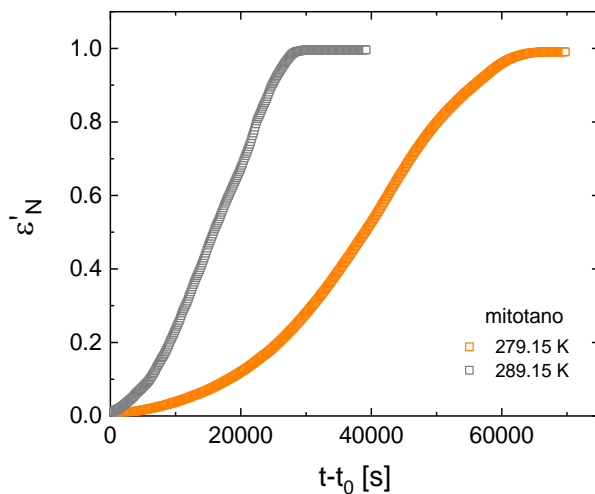


Figura 53: Representación de la permitividad real normalizada en función del tiempo para el mitotano en los procesos de cristalización a 289K y 279K.

Una vez obtenida la permitividad real normalizada, se utiliza la ecuación de Avrami (Ec.33) para representar  $\ln[-\ln(1-\epsilon'_N)]$  vs.  $\ln(t-t_0)$ . De esta manera podemos obtener el valor de la constante de Avrami  $n$  como la pendiente del ajuste de la parte lineal del gráfico y determinar la geometría de los cristales formados y el mecanismo de cada proceso de cristalización.

En la figura 54 aparece la constante de Avrami para el 2-bencilfenol a dos temperaturas distintas. Contrastando este valor con la tabla 1 y sabiendo que el crecimiento de los cristales es unidimensional gracias a la observación mediante microscopio reflejada en la figura 55, se puede afirmar que el proceso de cristalización se realiza mediante nucleación térmica con geometría tipo filamento para los cristales.

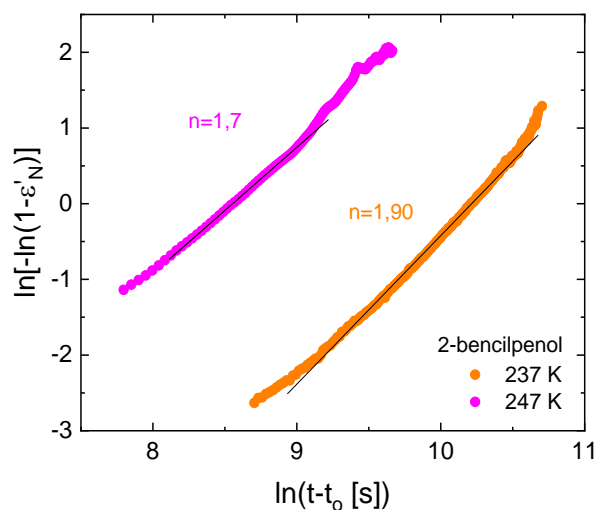


Figura 54: Gráfica de Avrami para los procesos de cristalización a 237K (puntos naranjas) y 247 K (puntos rosas) para el 2-bencilfenol.

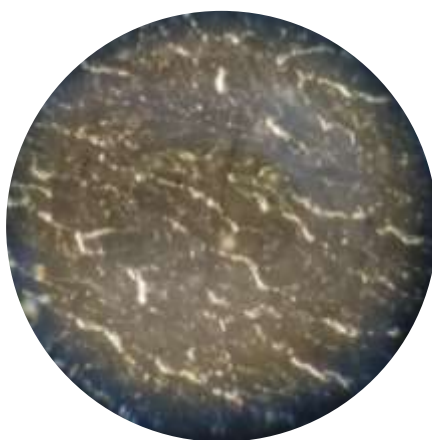


Figura 55: Geometría de la cristalización de la muestra de 2-bencilfenol observada mediante microscopio.

Sin embargo, como ya se ha comentado anteriormente, el 2-bencilfenol presenta polimorfismo, por lo que al no haber seguido el mismo proceso térmico para las muestras cristalizadas en el dieléctrico y las que se utilizaron para observar con el microscopio, no se puede asegurar que la fase cristalina analizada y la observada sean la misma. Una manera de resolver esta incógnita podría ser realizar una prueba DSC con la muestra observada para determinar si su punto de fusión es igual al de la muestra analizada en el dieléctrico.

En el caso del mitotano, al no presentar polimorfismo, permite arrojar conclusiones más concretas sobre su proceso de cristalización, ya que se puede asegurar que la fase cristalina estudiada en el dieléctrico y



observada mediante el microscopio es la misma. Análogamente al análisis realizado para el 2-bencilfenol, se puede determinar la geometría de los cristales y el mecanismo de nucleación mediante la constante de Avrami visible en la figura 56.

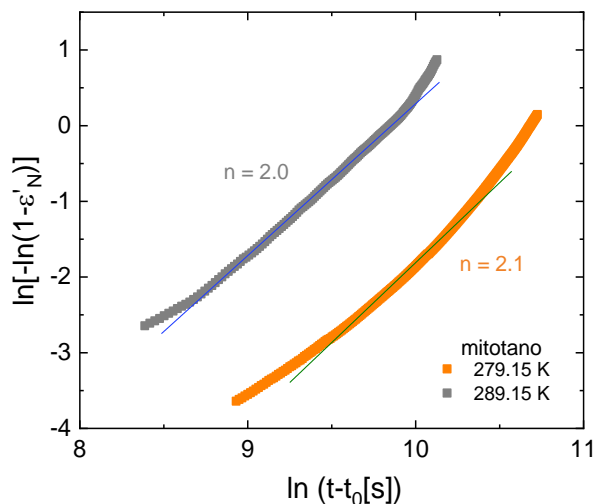


Figura 56: Gráfica de Avrami para los procesos de cristalización a 279K (puntos naranjas) y 289 K (puntos rosas) para el mitotano.

El crecimiento de los cristales del mitotano es del tipo unidimensional como se puede observar en la figura 57, por lo que observando la tabla 1, se puede afirmar que la cristalización del mitotano se da mediante nucleación térmica para formar cristales de tipo filamento.

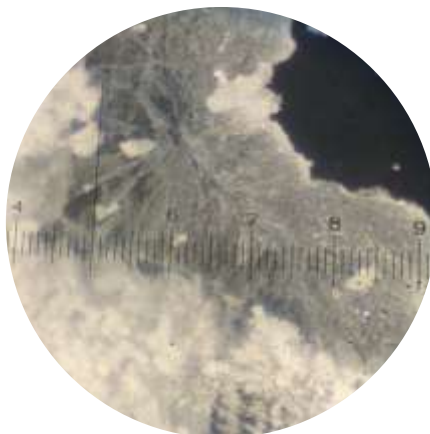


Figura 57: Geometría de la cristalización de la muestra de mitotano observada mediante microscopio.

Para finalizar el estudio de la cristalización se ha intentado obtener una correlación entre el tiempo de relajación y el tiempo de cristalización parcial. Para lograr este objetivo se ha estudiado el valor de estos parámetros cuando se tiene un 25% de la muestra cristalizada. En la figura 58 se puede observar que a valores

de baja movilidad molecular (menor tiempo de relajación) menos tiempo tardan en cristalizar ambas muestras.

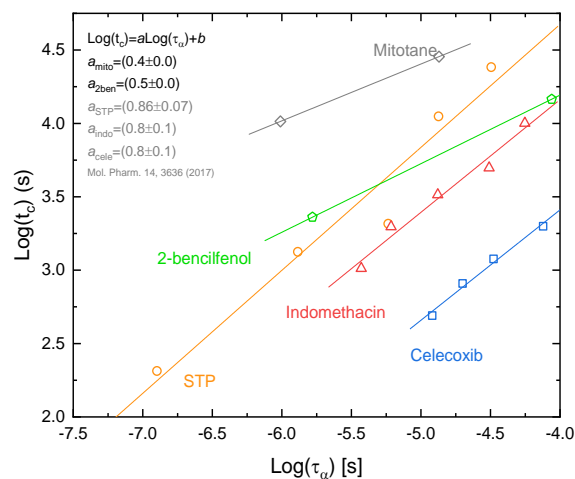


Figura 58: Representación del tiempo de cristalización parcial para el 25% de la muestra cristalizada en función del tiempo de relajación para el 2-bencilfenol a 237K y 247K (verde) y para el mitotano a 279K y 289K (gris). Comparación con valores reportados en (Mol. Pharm 14, 3636 2017)

La comparación de los datos para los compuestos estudiados en esta memoria, con otros compuestos orgánicos (fármacos) muestra que, aunque exista una correlación entre el tiempo de cristalización y el tiempo de relajación estructural en diferentes compuestos, tal correlación sigue leyes de potencia diferente en materiales diferentes, ya que la pendiente de la gráfica para el 2-bencilfenol y el mitotano (0.5 y 0.4 respectivamente) es significativamente menor que la de otros fármacos estudiados en la literatura (0.8). Por lo tanto, en general sólo se puede hablar de una correlación en términos cualitativos y no cuantitativos.

## 5. ANÁLISIS DEL IMPACTO MEDIOAMBIENTAL

La evaluación del Impacto Ambiental (EIA) es un procedimiento jurídico administrativo de recogida de información, análisis y predicción destinado a anticipar, corregir y prevenir los posibles efectos directos e indirectos que la ejecución de una determinada obra o proyecto causa al medio ambiente y permite a la administración adoptar las medidas adecuadas para su protección.

Para valorar el impacto medioambiental en el proceso se ha decidido calcular la emisión de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) asociado al tratamiento de residuos para las muestras orgánicas durante las técnicas experimentales. Para calcular las emisiones de dióxido de carbono es necesario conocer el método de tratamiento de residuos, las masas moleculares de los compuestos, la densidad de la acetona y la estequiometría de las reacciones.

El 2-bencilfenol es un compuesto orgánico y la normativa general contempla que, aunque el volumen de muestra sea muy pequeño, se debe almacenar en un bidón de plástico para que una empresa de gestión de residuos la transporte a un horno para realizar una incineración controlada.

La acetona es un compuesto inflamable que puede formar peróxidos explosivos en contacto con oxidantes fuertes, tales como el ácido acético o el ácido nítrico. Por lo tanto, los residuos de acetona hay que depositarlos en recipientes con precinto y, en nuestro caso, quemarlos.

En el caso del mitotano, al ser un disolvente halogenado en caso de utilizarse como disolvente, podría ser recuperado mediante destilación. Su baja solubilidad en agua y su toxicidad hace que incluso en cantidades trazas sea inaceptable en el alcantarillado. Por este motivo, el método más utilizado es la incineración química con las precauciones adecuadas y mezclando con alcohol o acetona para disminuir la formación de humos.

Sin embargo, para el estudio de impacto medioambiental, sólo se tendrán en cuenta las emisiones generadas directamente por los compuestos utilizados durante el proyecto.

Por lo tanto, se puede calcular la cantidad de dióxido de carbono generado a partir del balance químico en la reacción de combustión de los compuestos.

Para el 2-bencilfenol se obtiene:

$$1,53 \text{ g de } C_{13}H_{12}O \cdot \frac{1 \text{ mol de } C_{13}H_{12}O}{184,23 \text{ g de } C_{13}H_{12}O} \cdot \frac{13 \text{ mol de } CO_2}{1 \text{ mol de } C_{13}H_{12}O} \cdot \frac{44,01 \text{ g de } CO_2}{1 \text{ mol de } CO_2} \cdot \frac{1 \text{ Kg}}{1000 \text{ g}} \\ = 4,75 \cdot 10^{-3} \text{ Kg de } CO_2$$

Para la acetona se obtiene:

$$5L \text{ de } C_3H_6O \cdot \frac{784 \text{ g de } C_3H_6O}{1 L \text{ de } C_3H_6O} \cdot \frac{1 \text{ mol de } C_3H_6O}{58,08 \text{ g de } C_3H_6O} \cdot \frac{3 \text{ mol de } CO_2}{1 \text{ mol de } C_3H_6O} \cdot \frac{44,01 \text{ g de } CO_2}{1 \text{ mol de } CO_2} \cdot \frac{1 \text{ Kg}}{1000 \text{ g}} = 8,91 \text{ Kg de } CO_2$$

Y, finalmente, para el mitotano se obtiene:

$$1,23 \text{ g de } C_{14}H_{10}Cl_4 \cdot \frac{1 \text{ mol de } C_{14}H_{10}Cl_4}{320,00 \text{ g de } C_{14}H_{10}Cl_4} \cdot \frac{14 \text{ mol de } CO_2}{1 \text{ mol de } C_{14}H_{10}Cl_4} \cdot \frac{44,01 \text{ g de } CO_2}{1 \text{ mol de } CO_2} \cdot \frac{1 \text{ Kg}}{1000 \text{ g}} = 2,37 \cdot 10^{-3} \text{ Kg de } CO_2$$

En la siguiente tabla se puede ver un resumen de las emisiones de dióxido de carbono generadas a partir de los compuestos utilizados en el laboratorio:

Compuesto	Emisión de CO <sub>2</sub> (Kg)
2-bencilfenol	4,75·10 <sup>-3</sup> Kg
Acetona	8,91 Kg
Mitotano	2,37·10 <sup>-3</sup> Kg
<b>TOTAL</b>	<b>8,92 Kg</b>

Tabla 4: Emisiones de CO<sub>2</sub> generadas por el tratamiento de cada compuesto

Los servicios utilizados en el proyecto como el agua y la electricidad también comportan un consumo energético que se puede traducir en emisiones de dióxido de carbono. En la siguiente tabla podemos observar las emisiones generadas por cada servicio:

Servicio	Consumo	Factor de emisión	Emisión de CO <sub>2</sub> (Kg)
Agua	5,25 m <sup>3</sup>	0,084 Kg CO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	0,44 Kg
Electricidad	260 kWh	0,15 Kg/ kWh	39 Kg
<b>TOTAL</b>			<b>39,44 Kg</b>

Tabla 5: Emisiones de CO<sub>2</sub> generadas por los servicios utilizados durante el proyecto

A continuación, se adjunta una tabla resumen con la emisión de dióxido de carbono generada por los compuestos químicos utilizados, los servicios consumidos y la emisión total producida durante del proyecto:

Causa de la emisión	Emisión de CO <sub>2</sub> (Kg)
Compuestos químicos	8,92 Kg
Servicios generales	39,44 Kg
<b>TOTAL</b>	<b>48,36 Kg</b>

Tabla 6: Tabla resumen de las emisiones de CO<sub>2</sub> totales



## 6. CONCLUSIONES

- Se ha determinado la temperatura de transición vítrea a presión ambiental mediante dos técnicas experimentales: Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y espectroscopia diferencial de barrido y se ha obtenido valores muy aproximados a presión ambiental.
- Se ha analizado los resultados de la espectroscopia dieléctrica para el 2-bencilfenol y se ha observado que a temperaturas altas y bajas frecuencias se puede observar la recta de conductividad asociada al compuesto. También se pueden observar un pico de relajación primaria ( $\alpha$ ) asociado a movimientos cooperativos en las moléculas que conforman el compuesto y un pico de relajación secundaria ( $\beta$ ) que se desplazan hacia frecuencias más bajas a medida que disminuye la temperatura.
- Se ha realizado un cálculo de los tiempos de relajación secundaria a partir de los parámetros obtenidos en el ajuste de la relajación primaria mediante el *Coupling Model* con la intención de determinar si el origen de la aparición de este segundo pico podría estar motivado por movimientos en moléculas aisladas o grupos de moléculas aisladas similares a los que originan la relajación primaria, como describe la teoría descrita por Johari y Goldstein. Se ha comprobado que los valores calculados no coinciden con los del ajuste realizado para el pico de relajación secundaria, lo que se sugiere que los movimientos que originan esta relajación podrían estar asociados a los movimientos intramoleculares resultantes de la reestructuración molecular entre los tres posibles conformeros del 2-bencilfenol.
- Análogamente al estudio realizado para el 2-bencilfenol, se ha analizado los resultados de la espectroscopia dieléctrica para el mitotano y se ha observado que a temperaturas altas y bajas frecuencias se puede observar la recta de conductividad asociada al compuesto. En este caso, además de detectar un pico de relajación primaria  $\alpha$  y un pico de relajación secundaria  $\beta$ , se ha encontrado un tercer pico  $\gamma$ . Para este tercer pico se ha realizado un análisis estructural comparativo con la 2-bromobenzofenona, y se ha determinado que su origen podría asociarse a la rotación del clorobenceno asimétrico respecto del enlace covalente con el carbono central.
- En el caso del mitotano, los valores calculados para los tiempos de relajación en el pico  $\beta$  mediante el *Coupling Model*, sí coinciden con los obtenidos mediante el ajuste de los datos obtenidos experimentalmente. Por lo que podemos afirmar que la relajación secundaria detectada en el mitotano es del tipo Johari-Goldstein.
- Durante la realización de los ajustes se ha determinado que el mejor modelo matemático para describir la forma de los picos de relajación primarios, tanto en el 2-bencilfenol como en el mitotano,

ha sido el Havriliak-Negami. El modelo matemático que mejor ha ajustado los picos de relajación secundarios para ambos compuestos ha sido el de Cole-Cole.

· Se ha detectado la desviación del comportamiento de Arrhenius para la dependencia entre la temperatura y los tiempos de relajación, por lo que se ha realizado un ajuste del tipo VFT para los puntos experimentales y una gráfica del tipo Angell para cuantificar esta desviación mediante el índice cinético de fragilidad en ambos compuestos.

· En el estudio de la cinética de cristalización se ha determinado que tanto para el 2-bencilfenol como para el mitotano, a mayor temperatura menor tiempo de inducción a la cristalización es necesario. Es decir, a mayor temperatura antes han empezado los compuestos a cristalizar.

· Al estudiar la cristalización del 2-bencilfenol se ha observado que al inicio de la cristalización, la permitividad real no se mantiene constante. Para justificar este comportamiento se ha argumentado la hipótesis de posibles nucleaciones que funden antes de comenzar el proceso de cristalización estudiado mediante la espectroscopia dieléctrica, recurriendo a artículos científicos que habían llegado a esta misma conclusión mediante estudios DSC para el mismo compuesto.

· Durante el estudio de cristalización para el 2-benzofenol también se ha detectado un aumento de conductividad a medida que cristalizaba el compuesto. Se ha asociado este comportamiento a posibles cambios en los mecanismos de conductividad propiciados por el cambio de fase entre el líquido y el cristal.

· También se ha realizado un estudio de los mecanismos de cristalización y la geometría de los cristales formados, elaborando a partir de la ecuación de Avrami, un ajuste de los valores de la permitividad real obtenidos mediante espectroscopia dieléctrica durante el proceso de cristalización en cada uno de los compuestos a dos temperaturas distintas. Se ha obtenido una constante de Avrami para cada proceso de cristalización que ha coincidido para ambos compuestos independientemente de la temperatura y se ha comprobado mediante un microscopio que la geometría de los cristales formados en los compuestos coincidía con la que indicaba el valor obtenido para dicha constante.

· Finalmente se ha elaborado un pequeño estudio de la relación entre los tiempos de relajación y el tiempo de cristalización parcial. El resultado ha sido un comportamiento muy similar en ambos compuestos, aunque para confirmar esta similitud, se debería realizar el estudio de más procesos de cristalización en ambos compuestos a distintas temperaturas, ya que comparando la pendiente obtenida con otros fármacos se llega a la conclusión de que cada material sigue leyes de potencia diferentes.



## 7. ANÁLISIS ECONÓMICO

Para valorar el coste económico del proyecto se ha decidido desglosar los gastos en las siguientes partidas:

- Coste del material
- Coste de los productos
- Coste de las muestras
- Coste de servicios generales
- Coste de recursos humanos

A continuación, se adjuntan las tablas con cada uno de los gastos implícitos en las diferentes partidas, así como una tabla resumen del coste general del proyecto:

Materiales	Unidades	Precio (€/unidad) con IVA incluido	Amortización (años)	Coste
Ordenador	2	800	10	160 €
Equipo espectroscopia dieléctrica	1	180.000	10	18.000 €
DSC	1	19.700	10	1.970 €
Prensa selladora	1	900	10	90€
Condensador 12mm	1	6,20	-	6,20€
Placa calefactora	1	73,23	-	73,23€
Pinzas	1	9,49	-	9,49€
Guantes	5	0,5	-	2,50€
Espátula	1	4,07	-	4,07€
Cápsulas de aluminio	6	1,30	-	7,80€
<b>TOTAL</b>				<b>20.323,39€</b>

Tabla 7: Costes de los materiales

Para determinar el coste de material se ha considerado que se ha comprado específicamente para este proyecto y que la amortización para los equipos con vida útil prolongada es de 10 años.

Productos	Volumen (L)	Precio (€/L) con IVA incluido	Coste
Acetona	5 L	4,48	22,40 €
Nitrógeno	72 L	1,50	108 €
<b>TOTAL</b>			<b>130,40€</b>

Tabla 8: Costes de los productos

Es difícil calcular el consumo de nitrógeno porque la variación de volumen en las bombonas también es consecuencia de otros experimentos ajenos a la realización de este proyecto. Por eso se ha decidido realizar las siguientes aproximaciones:

- Se han realizado cuatro pruebas DSC de una duración media de 5 horas por prueba.
- Se han realizado cuatro experimentos de espectroscopia dieléctrica (dos para estudiar la dinámica de la fase amorfa y dos para la cinética de cristalización) con una media de 7 horas por prueba.
- El consumo medio de nitrógeno es de 25 mL/min.

Por tanto, se han realizado los siguientes cálculos para el volumen de nitrógeno consumido, se puede calcular de la siguiente manera:

$$V_{N_2} = 4 \cdot 5 \text{ h} \cdot \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{25 \text{ mL } N_2}{1 \text{ min}} + 4 \cdot 7 \text{ h} \cdot \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{25 \text{ mL } N_2}{1 \text{ min}} = 72000 \text{ mL de } N_2$$

Muestras	Masa (g)	Precio con IVA (€/g)	Coste
2-bencilfenol	1,53	1,17	1,79 €
Mitotano	1,23	13,64	16,78 €
<b>TOTAL</b>			<b>18,57€</b>

Tabla 9: Costes de las muestras

	Cantidad	Precio con IVA	Coste
Agua	5,25	2,68 €/m <sup>3</sup>	14,07€
Electricidad	260	0,17 €/kWh	44,42€
<b>TOTAL</b>			<b>58,49€</b>

Tabla 10: Costes de los servicios

Para calcular el precio de la luz se ha hecho una media del precio en kWh para cada una de las horas del día según el mercado regulado.

Personal	Ocupación	Horas	Total horas	Precio (€/h)	Coste
Ingeniero	Búsqueda de información	30 h	420 h	14	5880 €
	Planificación del proyecto	10 h			
	Tratamiento de la información y análisis de los resultados)	180 h			
	Elaboración de informe	200 h			
Técnico de laboratorio	Preparación de muestras	18 h	189 h	10	1890€
	Pruebas dieléctricas	126 h			
	Pruebas DSC	45 h			
<b>TOTAL</b>					<b>7770 €</b>

Tabla 11: Costes de recursos humanos

Para calcular el coste generado por recursos humanos se ha considerado el precio por hora aproximado a nivel industrial para las distintas tareas involucradas en el desarrollo del proyecto.

A continuación, se adjunta una tabla con los costes totales del proyecto teniendo en cuenta el IVA y un incremento del 10% por posibles imprevistos durante su desarrollo:

<b>Partida</b>	<b>Coste</b>
Material	20.323,39 €
Productos	130,40€
Muestras	18,57€
Servicios generales	58,49€
Recursos humanos	7770,00€
Coste total del proyecto (sin IVA)	23.989.36€
<b>Coste total del proyecto (con IVA)</b>	<b>28.300,85€</b>

Tabla 12: Costes totales

Finalmente, el coste total del proyecto teniendo en cuenta el IVA es de 28.300,85€.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Bernhard\_Wunderlich. 1980. "Macromolecular Physics" Vol.2.
- [2] Barrio, Maria, Judit Huguet, Ivo B. Rietveld, Benoît Robert, René Céolin, and Josep Lluís Tamarit. 2017. "The Pressure-Temperature Phase Diagram of Metacetamol and Its Comparison to the Phase Diagram of Paracetamol." *Journal of Pharmaceutical Sciences* 106 (6): 1538–44. <https://doi.org/10.1016/j.xphs.2017.02.003>.
- [3] Hinrichs, V., G. Kalinka, and G. Hinrichsen. 1996. "An Avrami-Based Model for the Description of the Secondary Crystallization of Polymers." *Journal of Macromolecular Science - Physics* 35 (3–4): 295–302. <https://doi.org/10.1080/00222349608220382>.
- [4] Kalogeras, Ioannis M., and Haley E. Hagg Lobland. 2012. "The Nature of the Glassy State: Structure and Glass Transitions." *Journal of Materials Education* 34 (3–4): 69–94.
- [5] Moura Ramos, Joaquim J., Susana Rocha, and Herminio P. Diogo. 2004. "Polymorphic Forms of O-Benzylphenol and Slow Molecular Motions in the Amorphous State." *Journal of Non-Crystalline Solids* 344 (3): 119–27. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2004.07.061>.
- [6] Rams-Baron, Marzena, Renata Jachowicz, Elena Boldyreva, Deliang Zhou, Witold Jamroz, and Marian Paluch. 2018. *Amorphous Drugs: Benefits and Challenges*. *Amorphous Drugs: Benefits and Challenges*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-72002-9>.
- [7] Rietveld, Ivo B., Philippe Negrier, Maria Barrio, Hassan Allouchi, René Ceolin, and Josep Lluís Tamarit. 2021. "Crystalline Tetrazepam as a Case Study on the Volume Change on Melting of Molecular Organic Compounds." *International Journal of Pharmaceutics* 593 (November 2020). <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.120124>.
- [8] Romanini, Michela. 2015. "Relaxation Dynamics in Disordered Systems." *TDX (Tesis Doctorals En Xarxa)*, July. <http://www.tdx.cat/handle/10803/317384>.
- [9] Romanini, Michela, Sergio Rodriguez, Sofia Valenti, María Barrio, Josep Lluís Tamarit, and Roberto Macovez. 2019. "Nose Temperature and Anticorrelation between Recrystallization Kinetics and Molecular Relaxation Dynamics in Amorphous Morniflumate at High Pressure." *Molecular Pharmaceutics* 16 (8): 3514–23. <https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.9b00351>.
- [10] Rubin, B., C. Pilon, R. Pezzani, A. Rebellato, and F. Fallo. 2020. "The Effects of Mitotane and 1 $\alpha$ ,25-Dihydroxyvitamin D3 on Wnt/Beta-Catenin Signaling in Human Adrenocortical Carcinoma Cells." *Journal of Endocrinological Investigation* 43 (3): 357–67. <https://doi.org/10.1007/s40618-019-01127-1>.
- [11] Valenti, S., Angelica Diaz, Michela Romanini, Luis Javier del Valle, J. Puiggalí, Josep Lluís Tamarit, and Roberto Macovez. 2019. "Amorphous Binary Dispersions of Chloramphenicol in Enantiomeric Pure and Racemic Poly-Lactic Acid: Morphology, Molecular Relaxations, and Controlled Drug Release." *International Journal of Pharmaceutics* 568 (June). <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2019.118565>.
- [12] Valenti, Sofia, Maria Barrio, Philippe Negrier, Michela Romanini, Roberto Macovez, and Josep Lluís Tamarit. 2021. "Comparative Physical Study of Three Pharmaceutically Active Benzodiazepine Derivatives: Crystalline versus Amorphous State and Crystallization Tendency." *Molecular Pharmaceutics* 18 (4): 1819–32. <https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.1c00081>.

[13] 1. Katsyuba, S., Chernova, A. i Schmutzler, R. Vibrational spectra and conformational isomerism of calixarene building blocks: 2-benzylphenol. A: *Organic and Biomolecular Chemistry*. 2003, Vol. 1, núm. 4, p. 714-719. ISSN 14770520. DOI 10.1039/b211164k.

14] 1. Paladi, F. i Oguni, M. Anomalous generation and extinction of crystal nuclei in nonequilibrium supercooled liquid o-benzylphenol. A: *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2002, Vol. 65, núm. 14, p. 1442021-1442026. ISSN 01631829. DOI 10.1103/PhysRevB.65.144202.

[15] Lorente, Marta. 2017. "Dinàmica i Estabilitatció Del Compost Farmacèutic Amorf Bicotymol," 125.

## Anejo A

A continuación, se muestran los resultados de ajuste obtenidos para las relajaciones del 2-bencilfenol, objeto de la discusión de los resultados:

Sig0 [S/cm]	Exponent [ ]	Tau-Max [s]	D_Eps [ ]	Tau [s]	Eps_Inf [ ]	Alpha [ ]	Beta [ ]	Temp. [K]	AC Volt [Vrms]
8.3810e-16	7.8490e-01	1.652e-04	3.5580e+00	3.0480e-04	1.0000e+00	9.0510e-01	5.1320e-01	2.3515e+02	1.0000e+00
3.8540e-15	8.8110e-01	5.952e-05	3.4670e+00	1.0810e-04	1.0000e+00	8.9540e-01	5.2710e-01	2.3715e+02	1.0000e+00
9.7980e-15	8.8530e-01	2.295e-05	3.1590e+00	4.0660e-05	1.0000e+00	8.9260e-01	5.4250e-01	2.3915e+02	1.0000e+00
1.2300e-14	7.7880e-01	9.376e-06	2.1560e+00	1.8150e-05	1.0000e+00	8.9180e-01	4.9460e-01	2.4115e+02	1.0000e+00
1.1750e-15	5.0360e-01	3.868e-06	5.4410e-01	7.5880e-06	1.0000e+00	8.8840e-01	4.9480e-01	2.4315e+02	1.0000e+00

Tabla 13: Parámetros de ajuste para el pico de relajación primaria y la recta de conductividad en el 2-bencilfenol entre 235K y 243K.

Tau-Max [s]	D_Eps [ ]	Tau [s]	Eps_Inf [ ]	Alpha [ ]	Beta [ ]
1.578e-03	3.3040e+00	2.9110e-03	1.0000e+00	9.0310e-01	5.1440e-01
4.994e-03	3.3330e+00	9.1190e-03	1.0000e+00	8.9130e-01	5.2620e-01
1.819e-02	3.3120e+00	3.2840e-02	1.0000e+00	8.7730e-01	5.4000e-01
6.795e-02	3.2810e+00	1.1670e-01	1.0000e+00	8.2300e-01	5.9580e-01

Tau-Max [s]	D_Eps [ ]	Tau [s]	Eps_Inf [ ]	Alpha [ ]	Beta [ ]	Temp. [K]	AC Volt [Vrms]
1.000e-11	3.6720e+01	1.0000e-11	1.0000e+00	7.5170e-01	1.0000e+00	2.3300e+02	1.0000e+00
1.841e-11	1.4870e+00	1.8410e-11	1.0000e+00	4.3170e-01	1.0000e+00	2.3100e+02	1.0000e+00
1.000e-11	6.8470e-01	1.0000e-11	1.0000e+00	2.7320e-01	1.0000e+00	2.2900e+02	1.0000e+00
2.639e-08	2.2350e-01	2.6390e-08	1.0000e+00	1.2790e-01	1.0000e+00	2.2700e+02	1.0000e+00

Tabla 14: Parámetros de ajuste para los picos de relajación del 2-bencilfenol entre 227K y 233K.

Tau-Max [s]	D_Eps []	Tau [s]	Eps_Inf []	Alpha []	Beta []
6.976e-02	3.2520e+00	1.2850e-01	1.0000e+00	8.9120e-01	5.2150e-01
2.096e-01	3.0320e+00	3.9040e-01	1.0000e+00	9.0640e-01	5.0730e-01
8.761e-01	3.0720e+00	1.5910e+00	1.0000e+00	8.8350e-01	5.3340e-01
3.994e+00	3.0950e+00	7.3410e+00	1.0000e+00	9.0550e-01	5.1510e-01
1.991e+01	3.0360e+00	3.7430e+01	1.0000e+00	9.0490e-01	5.0300e-01
1.173e+02	3.0520e+00	2.2110e+02	1.0000e+00	9.0440e-01	5.0170e-01
6.430e+02	3.0490e+00	1.2030e+03	1.0000e+00	9.0510e-01	5.0560e-01
1.866e+03	3.0490e+00	3.8030e+03	1.0000e+00	8.2810e-01	5.0370e-01
5.074e+03	3.0770e+00	9.4940e+03	1.0000e+00	9.0240e-01	5.0700e-01
9.670e+03	3.0770e+00	1.8080e+04	1.0000e+00	9.0240e-01	5.0740e-01
2.202e+04	3.0770e+00	4.1530e+04	1.0000e+00	9.0240e-01	5.0270e-01

Tau-Max [s]	D_Eps []	Tau [s]	Eps_Inf []	Alpha []	Beta []
2.963e-06	2.7760e-02	2.9630e-06	1.0000e+00	5.8130e-01	1.0000e+00
8.918e-06	2.4550e-02	8.9180e-06	1.0000e+00	4.6210e-01	1.0000e+00
3.617e-05	4.5140e-02	3.6170e-05	1.0000e+00	3.8620e-01	1.0000e+00
1.529e-04	5.3170e-02	1.5290e-04	1.0000e+00	3.3560e-01	1.0000e+00
1.158e-03	6.1070e-02	1.1580e-03	1.0000e+00	3.0440e-01	1.0000e+00
4.967e-03	6.5520e-02	4.9670e-03	1.0000e+00	2.5260e-01	1.0000e+00
3.730e-02	7.8220e-02	3.7300e-02	1.0000e+00	2.5230e-01	1.0000e+00
1.689e-01	9.2000e-02	1.6890e-01	1.0000e+00	2.5620e-01	1.0000e+00
2.532e-01	9.6290e-02	2.5320e-01	1.0000e+00	2.4070e-01	1.0000e+00
5.074e-01	1.0250e-01	5.0740e-01	1.0000e+00	2.3040e-01	1.0000e+00
1.685e+00	1.1120e-01	1.6850e+00	1.0000e+00	2.3900e-01	1.0000e+00

Tau-Max [s]	D_Eps []	Tau [s]	Eps_Inf []	Alpha []	Beta []	Temp. [K]	AC Volt [Vrms]
1.098e-11	2.4070e+02	1.0980e-11	1.0000e+00	9.9100e-01	1.0000e+00	2.2700e+02	1.0000e+00
1.336e-09	4.7220e-01	1.3360e-09	1.0000e+00	6.7340e-01	1.0000e+00	2.2515e+02	1.0000e+00
3.121e-11	4.6070e+01	3.1210e-11	1.0000e+00	9.1700e-01	1.0000e+00	2.2315e+02	1.0000e+00
2.951e-11	1.9050e+01	2.9510e-11	1.0000e+00	8.2000e-01	1.0000e+00	2.2115e+02	1.0000e+00
1.245e-10	3.5440e+00	1.2450e-10	1.0000e+00	7.5620e-01	1.0000e+00	2.1915e+02	1.0000e+00
1.226e-11	2.8330e+00	1.2260e-11	1.0000e+00	5.8100e-01	1.0000e+00	2.1715e+02	1.0000e+00
4.886e-10	2.1410e-01	4.8860e-10	1.0000e+00	5.1320e-01	1.0000e+00	2.1515e+02	1.0000e+00
2.738e-08	3.4750e-02	2.7380e-08	1.0000e+00	4.2420e-01	1.0000e+00	2.1315e+02	1.0000e+00
1.996e-11	5.6340e-01	1.9960e-11	1.0000e+00	4.2430e-01	1.0000e+00	2.1100e+02	1.0000e+00
3.311e-09	8.4490e-02	3.3110e-09	1.0000e+00	4.6930e-01	1.0000e+00	2.0900e+02	1.0000e+00
1.000e-11	3.8380e-01	1.0000e-11	1.0000e+00	3.3520e-01	1.0000e+00	2.0700e+02	1.0000e+00

Tabla 15: Parámetros de ajuste para los picos de relajación del 2-bencilfenol entre 207K y 227K.

A continuación, se muestran los resultados de ajuste obtenidos para las relajaciones del mitotano, objeto de la discusión de los resultados:

Sig0 [S/cm]	Exponent []	Tau-Max [s]	D_Eps []	Tau [s]	Eps_Inf []	Alpha []	Beta []	Temp. [K]	AC Volt [Vrms]
1.4120e-12	9.7610e-01	4.118e-06	4.8720e+00	6.0050e-06	1.0000e+00	9.5640e-01	6.3950e-01	2.8315e+02	1.0000e+00
8.4250e-13	9.7680e-01	7.233e-06	5.0270e+00	1.0610e-05	1.0000e+00	9.5540e-01	6.3560e-01	2.8115e+02	1.0000e+00
4.8580e-13	9.7170e-01	1.256e-05	5.1670e+00	1.8710e-05	1.0000e+00	9.5330e-01	6.2500e-01	2.7915e+02	1.0000e+00
2.6860e-13	9.6700e-01	2.297e-05	5.2760e+00	3.4930e-05	1.0000e+00	9.5440e-01	6.0970e-01	2.7715e+02	1.0000e+00
1.4300e-13	9.6180e-01	4.298e-05	5.3330e+00	6.6630e-05	1.0000e+00	9.5670e-01	5.9500e-01	2.7515e+02	1.0000e+00
7.4190e-14	9.5180e-01	8.436e-05	5.4140e+00	1.3390e-04	1.0000e+00	9.5870e-01	5.7780e-01	2.7315e+02	1.0000e+00
3.6300e-14	9.2790e-01	1.669e-04	5.4340e+00	2.7080e-04	1.0000e+00	9.6110e-01	5.6200e-01	2.7115e+02	1.0000e+00
1.6790e-14	8.9380e-01	3.352e-04	5.4800e+00	5.4790e-04	1.0000e+00	9.6260e-01	5.5630e-01	2.6915e+02	1.0000e+00
7.3830e-15	8.6150e-01	7.177e-04	5.5320e+00	1.1920e-03	1.0000e+00	9.6580e-01	5.4430e-01	2.6715e+02	1.0000e+00
2.7390e-15	7.9700e-01	1.535e-03	5.5920e+00	2.5520e-03	1.0000e+00	9.6270e-01	5.4540e-01	2.6515e+02	1.0000e+00
7.7290e-16	7.0280e-01	3.475e-03	5.6270e+00	5.7820e-03	1.0000e+00	9.6430e-01	5.4390e-01	2.6315e+02	1.0000e+00

Tabla 16: Parámetros de ajuste para el pico de relajación primaria y la recta de conductividad en el mitotano entre 263K y 283K.





Tau-Max [s]	D_Eps []	Tau [s]	Eps_Inf []	Alpha []	Beta []		
7.536e-03	5.6510e+00	1.2050e-02	1.0000e+00	9.3150e-01	5.8620e-01		
1.924e-02	5.6820e+00	3.1540e-02	1.0000e+00	9.4750e-01	5.6200e-01		
4.750e-02	5.7420e+00	7.7920e-02	1.0000e+00	9.3580e-01	5.6740e-01		
1.240e-01	4.2570e+00	2.0210e-01	1.0000e+00	9.1830e-01	5.8000e-01		
3.490e-01	4.2900e+00	5.7470e-01	1.0000e+00	9.2960e-01	5.6800e-01		
9.864e-01	4.3800e+00	1.6250e+00	1.0000e+00	9.1770e-01	5.7370e-01		
3.046e+00	4.4400e+00	4.9870e+00	1.0000e+00	9.1000e-01	5.8150e-01		
9.563e+00	4.5300e+00	1.5460e+01	1.0000e+00	8.8160e-01	6.0320e-01		
3.571e+01	4.7890e+00	5.8330e+01	1.0000e+00	8.6840e-01	6.0320e-01		
Tau-Max [s]	D_Eps []	Tau [s]	Eps_Inf []	Alpha []	Beta []		
3.602e-06	7.5070e-02	3.6020e-06	1.0000e+00	6.1000e-01	1.0000e+00		
4.449e-06	7.6560e-02	4.4490e-06	1.0000e+00	5.8000e-01	1.0000e+00		
8.044e-06	8.8360e-02	8.0440e-06	1.0000e+00	5.3810e-01	1.0000e+00		
1.724e-05	7.1580e-02	1.7240e-05	1.0000e+00	4.9540e-01	1.0000e+00		
2.265e-05	9.0330e-02	2.2650e-05	1.0000e+00	4.2090e-01	1.0000e+00		
3.780e-05	1.0120e-01	3.8240e-05	1.0000e+00	3.7750e-01	9.9550e-01		
9.952e-05	1.2560e-01	9.9520e-05	1.0000e+00	3.0530e-01	1.0000e+00		
1.740e-04	1.1830e-01	1.7400e-04	1.0000e+00	3.1340e-01	1.0000e+00		
2.667e-04	1.1270e-01	2.6670e-04	1.0000e+00	3.0320e-01	1.0000e+00		
Tau-Max [s]	D_Eps []	Tau [s]	Eps_Inf []	Alpha []	Beta []	Temp. [K]	AC Volt [Vrms]
8.878e-10	1.5280e+00	8.8780e-10	1.0000e+00	7.9920e-01	1.0000e+00	2.6115e+02	1.0000e+00
2.539e-10	2.9460e+00	3.9650e-10	1.0000e+00	7.5340e-01	6.8320e-01	2.5915e+02	1.0000e+00
1.035e-10	4.4710e+00	3.4390e-10	1.0000e+00	7.1430e-01	3.8540e-01	2.5715e+02	1.0000e+00
1.251e-10	4.5370e-01	6.9670e-10	1.0000e+00	4.4650e-01	4.5020e-01	2.5515e+02	1.0000e+00
1.993e-10	1.1700e+00	3.5870e-09	1.0000e+00	6.8500e-01	1.1800e-01	2.5315e+02	1.0000e+00
1.339e-09	4.4330e-01	2.6730e-09	1.0000e+00	8.1400e-01	5.2160e-01	2.5115e+02	1.0000e+00
7.982e-10	1.4480e+00	1.2450e-09	1.0000e+00	1.0000e+00	5.6970e-01	2.4915e+02	1.0000e+00
6.144e-10	6.5880e-01	1.0570e-09	1.0000e+00	8.1000e-01	6.0000e-01	2.4715e+02	1.0000e+00
6.337e-10	6.1540e-01	1.0090e-09	1.0000e+00	8.1210e-01	6.0000e-01	2.4515e+02	1.0000e+00

Tabla 17: Parámetros de ajuste para los picos de relajación en el mitotano entre 247K y 261K.

Tau-Max [s]	D_Eps []	Tau [s]	Eps_Inf []	Alpha []	Beta []
2.469e+01	3.9100e+00	4.1010e+01	1.0000e+00	1.0000e+00	5.2660e-01
1.240e+02	4.7660e+00	2.0230e+02	1.0000e+00	1.0000e+00	5.3850e-01
3.300e+02	4.2660e+00	5.7020e+02	1.0000e+00	1.0000e+00	5.0140e-01
4.145e+02	5.9570e+01	4.8670e+02	1.0000e+00	1.0000e+00	8.1520e-01
1.746e+02	2.4830e+01	2.0620e+02	1.0000e+00	1.0000e+00	8.0910e-01
8.442e+04	6.4640e+03	9.6410e+04	1.0000e+00	1.0000e+00	8.4450e-01
8.412e+03	1.9050e+03	8.8750e+03	1.0000e+00	1.0000e+00	9.3400e-01
1.221e+04	2.5700e+03	1.2860e+04	1.0000e+00	1.0000e+00	9.3590e-01
3.938e+04	5.5550e+03	4.1540e+04	1.0000e+00	1.0000e+00	9.3410e-01
7.433e+04	7.3540e+03	7.9090e+04	1.0000e+00	1.0000e+00	9.2390e-01
9.322e+04	7.2180e+03	1.0000e+05	1.0000e+00	1.0000e+00	9.1450e-01
1.773e+04	1.8210e+03	1.8880e+04	1.0000e+00	1.0000e+00	9.2320e-01
9.378e+04	1.1330e+04	1.0000e+05	1.0000e+00	1.0000e+00	9.2140e-01
9.390e+04	1.1330e+04	1.0000e+05	1.0000e+00	1.0000e+00	9.2290e-01
9.458e+04	1.1330e+04	1.0000e+05	1.0000e+00	1.0000e+00	9.3140e-01
9.322e+04	9.5960e+03	1.0000e+05	1.0000e+00	1.0000e+00	9.1450e-01
2.894e+04	3.4160e+03	3.0480e+04	1.0000e+00	1.0000e+00	9.3610e-01
9.452e+04	9.8390e+03	1.0000e+05	1.0000e+00	1.0000e+00	9.3070e-01
9.682e+04	1.6390e+04	1.0000e+05	1.0000e+00	1.0000e+00	9.5960e-01
6.220e+04	9.0920e+03	6.4050e+04	1.0000e+00	9.9210e-01	9.6370e-01
9.741e+04	1.6390e+04	1.0000e+05	1.0000e+00	1.0000e+00	9.6710e-01
9.825e+04	1.6190e+04	1.0000e+05	1.0000e+00	1.0000e+00	9.7770e-01
9.801e+04	1.4400e+04	1.0000e+05	1.0000e+00	1.0000e+00	9.7470e-01
5.849e+04	8.4040e+03	5.9580e+04	1.0000e+00	1.0000e+00	9.7680e-01
9.895e+04	1.4600e+04	1.0000e+05	1.0000e+00	1.0000e+00	9.8660e-01
9.910e+04	1.4720e+04	1.0000e+05	1.0000e+00	9.9730e-01	9.8850e-01
9.859e+04	2.2730e+04	9.8590e+04	1.0000e+00	1.0000e+00	1.0000e+00
1.000e+05	2.3570e+04	1.0000e+05	1.0000e+00	1.0000e+00	1.0000e+00
1.000e+05	1.5930e+04	1.0000e+05	1.0000e+00	1.0000e+00	1.0000e+00
9.990e+04	1.4030e+04	1.0000e+05	1.0000e+00	1.0000e+00	9.9870e-01
9.907e+04	1.4190e+04	1.0000e+05	1.0000e+00	1.0000e+00	9.8810e-01
1.000e+05	1.7620e+04	1.0000e+05	1.0000e+00	1.0000e+00	1.0000e+00
6.642e+04	7.0530e+03	6.6420e+04	1.0000e+00	1.0000e+00	1.0000e+00
3.408e+04	3.7150e+03	3.4400e+04	1.0000e+00	1.0000e+00	9.8820e-01
8.783e+04	1.4570e+03	1.0000e+05	1.0000e+00	1.0000e+00	8.4770e-01
9.895e+04	1.2110e+04	1.0000e+05	1.0000e+00	1.0000e+00	9.8660e-01
9.895e+04	1.2110e+04	1.0000e+05	1.0000e+00	1.0000e+00	9.8660e-01

Tabla 18: Parámetros de ajuste para el pico de relajación primaria en el mitotano entre 173K y 245K.

Tau-Max [s]	D_Eps [ ]	Tau [s]	Eps_Inf [ ]	Alpha [ ]	Beta [ ]
4.367e-04	1.2850e-01	4.3670e-04	1.0000e+00	2.8010e-01	1.0000e+00
8.012e-04	1.2160e-01	8.0120e-04	1.0000e+00	2.7590e-01	1.0000e+00
9.924e-04	1.0750e-01	9.9240e-04	1.0000e+00	2.7150e-01	1.0000e+00
1.193e-03	1.4660e-01	1.1930e-03	1.0000e+00	2.7960e-01	1.0000e+00
1.407e-03	1.3840e-01	1.4070e-03	1.0000e+00	2.7670e-01	1.0000e+00
1.696e-03	1.2730e-01	1.6960e-03	1.0000e+00	2.8200e-01	1.0000e+00
2.121e-03	1.3420e-01	2.1210e-03	1.0000e+00	2.7280e-01	1.0000e+00
2.403e-03	1.2900e-01	2.4030e-03	1.0000e+00	2.7950e-01	1.0000e+00
2.932e-03	1.2920e-01	2.9320e-03	1.0000e+00	2.7590e-01	1.0000e+00
3.632e-03	1.2610e-01	3.6320e-03	1.0000e+00	2.7150e-01	1.0000e+00
4.483e-03	1.2380e-01	4.4830e-03	1.0000e+00	2.7390e-01	1.0000e+00
5.443e-03	1.1740e-01	5.4430e-03	1.0000e+00	2.7590e-01	1.0000e+00
6.727e-03	1.1800e-01	6.7270e-03	1.0000e+00	2.7330e-01	1.0000e+00
8.100e-03	1.1560e-01	8.1000e-03	1.0000e+00	2.7430e-01	1.0000e+00
1.000e-02	1.1840e-01	1.0000e-02	1.0000e+00	2.6270e-01	1.0000e+00
1.260e-02	1.2220e-01	1.2600e-02	1.0000e+00	2.4210e-01	1.0000e+00
1.643e-02	1.1680e-01	1.6430e-02	1.0000e+00	2.6320e-01	1.0000e+00
1.341e-02	1.0440e-01	1.3410e-02	1.0000e+00	2.7760e-01	1.0000e+00
2.500e-02	1.0910e-01	2.5000e-02	1.0000e+00	2.6450e-01	1.0000e+00
2.221e-02	1.0360e-01	2.2210e-02	1.0000e+00	2.7300e-01	1.0000e+00
3.348e-02	1.0270e-01	3.3480e-02	1.0000e+00	2.7830e-01	1.0000e+00
5.581e-02	1.0570e-01	5.5810e-02	1.0000e+00	2.7830e-01	1.0000e+00
6.400e-02	1.0190e-01	6.4000e-02	1.0000e+00	2.7470e-01	1.0000e+00
8.983e-02	1.0220e-01	8.9830e-02	1.0000e+00	2.6920e-01	1.0000e+00
1.011e-01	1.0140e-01	1.0110e-01	1.0000e+00	2.6480e-01	1.0000e+00
1.566e-01	1.0070e-01	1.5660e-01	1.0000e+00	2.6510e-01	1.0000e+00
2.036e-01	1.0020e-01	2.0360e-01	1.0000e+00	2.7190e-01	1.0000e+00
2.364e-01	9.5870e-02	2.3640e-01	1.0000e+00	2.7180e-01	1.0000e+00
3.320e-01	9.4360e-02	3.3200e-01	1.0000e+00	2.6780e-01	1.0000e+00
4.693e-01	9.6950e-02	4.6930e-01	1.0000e+00	2.5360e-01	1.0000e+00
6.328e-01	9.4830e-02	6.3280e-01	1.0000e+00	2.6120e-01	1.0000e+00
8.528e-01	9.2900e-02	8.5280e-01	1.0000e+00	2.6720e-01	1.0000e+00
1.173e+00	9.2160e-02	1.1730e+00	1.0000e+00	2.6070e-01	1.0000e+00
1.695e+00	9.0450e-02	1.6950e+00	1.0000e+00	2.6760e-01	1.0000e+00
2.318e+00	8.1770e-02	2.3180e+00	1.0000e+00	2.6000e-01	1.0000e+00
3.364e+00	9.1220e-02	3.3640e+00	1.0000e+00	2.6660e-01	1.0000e+00
4.172e+00	8.0160e-02	4.1720e+00	1.0000e+00	2.5380e-01	1.0000e+00

Tabla 19: Parámetros de ajuste para el pico de relajación secundario  $\beta$  en el mitotano entre 173K y 245K.

Tau-Max [s]	D_Eps [ ]	Tau [s]	Eps_Inf [ ]	Alpha [ ]	Beta [ ]	Temp. [K]	AC Volt [Vrms]
1.000e-11	3.1260e+00	1.0000e-11	1.0000e+00	6.7780e-01	1.0000e+00	2.4515e+02	1.0000e+00
1.000e-11	5.8020e-01	1.0000e-11	1.0000e+00	5.1090e-01	1.0000e+00	2.4315e+02	1.0000e+00
1.000e-11	1.0040e-01	1.0000e-11	1.0000e+00	2.6030e-01	1.0000e+00	2.4115e+02	1.0000e+00
1.849e-09	3.5010e-01	1.8490e-09	1.0000e+00	8.4170e-01	1.0000e+00	2.3915e+02	1.0000e+00
2.237e-09	1.7060e-01	2.2370e-09	1.0000e+00	7.2280e-01	1.0000e+00	2.3715e+02	1.0000e+00
1.854e-08	3.0450e-02	1.8540e-08	1.0000e+00	4.9160e-01	1.0000e+00	2.3515e+02	1.0000e+00
1.000e-11	5.7430e+00	1.0000e-11	1.0000e+00	6.8610e-01	1.0000e+00	2.3315e+02	1.0000e+00
1.000e-11	6.2610e+00	1.0000e-11	1.0000e+00	6.8500e-01	1.0000e+00	2.3115e+02	1.0000e+00
3.706e-11	1.5280e+00	3.7060e-11	1.0000e+00	6.3940e-01	1.0000e+00	2.2915e+02	1.0000e+00
3.251e-08	2.3580e-02	3.2510e-08	1.0000e+00	5.8990e-01	1.0000e+00	2.2715e+02	1.0000e+00
8.912e-08	1.5720e-02	8.9120e-08	1.0000e+00	5.5160e-01	1.0000e+00	2.2515e+02	1.0000e+00
2.333e-07	1.3830e-02	2.3330e-07	1.0000e+00	4.5020e-01	1.0000e+00	2.2315e+02	1.0000e+00
9.725e-07	8.3010e-03	9.7250e-07	1.0000e+00	5.9190e-01	1.0000e+00	2.2115e+02	1.0000e+00
9.770e-07	8.3600e-03	9.7700e-07	1.0000e+00	6.0000e-01	1.0000e+00	2.1915e+02	1.0000e+00
1.017e-06	7.2050e-03	1.0170e-06	1.0000e+00	5.8000e-01	1.0000e+00	2.1715e+02	1.0000e+00
1.260e-06	5.3400e-03	1.2600e-06	1.0000e+00	5.7000e-01	1.0000e+00	2.1515e+02	1.0000e+00
1.367e-06	7.7170e-03	1.3670e-06	1.0000e+00	5.5000e-01	1.0000e+00	2.1315e+02	1.0000e+00
1.580e-06	9.3000e-03	1.5800e-06	1.0000e+00	5.3000e-01	1.0000e+00	2.1115e+02	1.0000e+00
1.690e-06	9.0740e-03	1.6900e-06	1.0000e+00	5.1490e-01	1.0000e+00	2.0915e+02	1.0000e+00
1.950e-06	9.1940e-03	1.9500e-06	1.0000e+00	5.0000e-01	1.0000e+00	2.0715e+02	1.0000e+00
2.510e-06	1.0250e-02	2.5100e-06	1.0000e+00	4.8810e-01	1.0000e+00	2.0515e+02	1.0000e+00
2.630e-06	1.0500e-02	2.6300e-06	1.0000e+00	4.9830e-01	1.0000e+00	2.0315e+02	1.0000e+00
2.951e-06	1.0640e-02	2.9510e-06	1.0000e+00	4.8410e-01	1.0000e+00	2.0115e+02	1.0000e+00
3.160e-06	1.0780e-02	3.1600e-06	1.0000e+00	4.7000e-01	1.0000e+00	1.9915e+02	1.0000e+00
4.070e-06	1.0050e-02	4.0700e-06	1.0000e+00	4.5000e-01	1.0000e+00	1.9715e+02	1.0000e+00
4.370e-06	1.1210e-02	4.3700e-06	1.0000e+00	4.3000e-01	1.0000e+00	1.9515e+02	1.0000e+00
4.900e-06	1.1460e-02	4.9000e-06	1.0000e+00	4.3780e-01	1.0000e+00	1.9315e+02	1.0000e+00
6.320e-06	1.2100e-02	6.3200e-06	1.0000e+00	4.1000e-01	1.0000e+00	1.9115e+02	1.0000e+00
8.542e-06	1.2540e-02	8.5420e-06	1.0000e+00	3.9120e-01	1.0000e+00	1.8915e+02	1.0000e+00
8.936e-06	1.1720e-02	8.9360e-06	1.0000e+00	3.7000e-01	1.0000e+00	1.8715e+02	1.0000e+00
9.718e-06	1.3210e-02	9.7180e-06	1.0000e+00	3.5000e-01	1.0000e+00	1.8515e+02	1.0000e+00
1.328e-05	1.2810e-02	1.3280e-05	1.0000e+00	3.8000e-01	1.0000e+00	1.8315e+02	1.0000e+00
1.669e-05	1.3280e-02	1.6690e-05	1.0000e+00	3.5000e-01	1.0000e+00	1.8115e+02	1.0000e+00
1.923e-05	1.5530e-02	1.9230e-05	1.0000e+00	3.1400e-01	1.0000e+00	1.7915e+02	1.0000e+00
2.240e-05	1.5500e-02	2.2400e-05	1.0000e+00	3.2500e-01	1.0000e+00	1.7715e+02	1.0000e+00
3.100e-05	1.6030e-02	3.1000e-05	1.0000e+00	3.0000e-01	1.0000e+00	1.7515e+02	1.0000e+00
4.680e-05	1.6680e-02	4.6800e-05	1.0000e+00	2.9330e-01	1.0000e+00	1.7315e+02	1.0000e+00

Tabla 20: Parámetros de ajuste para el pico de relajación secundario y en el mitotano entre 173K y 245K.



## Anejo B

A continuación, se adjuntan las fichas de seguridad de los productos químicos utilizados durante el proyecto:

**IPCS** Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas

**Fichas Internacionales de Seguridad Química**

**ACETONA** ICSC: 0087

ACETONA Propanona Propan-2-ona Dimetil cetona $C_3H_6O/CH_3-CO-CH_3$  Masa molecular: 58.1 CAS: 67-64-1 RTECS: AL3150000 ICSC: 0087 NU: 1090 CE: 606-001-00-8			
TIPOS DE PELIGRO/EXPOSICION	PELIGROS/SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	LUCHA CONTRA INCENDIOS/PRIMEROS AUXILIOS
<b>INCENDIO</b>	Altamente inflamable.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar.	Polvo, espuma resistente al alcohol, agua en grandes cantidades, dióxido de carbono.
<b>EXPLOSION</b>	Las mezclas vapor/aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. NO utilizar aire comprimido para llenar, vaciar o manipular.	En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.

EXPOSICION			
• <b>Inhalación</b>	Salivación, confusión mental, tos, vértigo, somnolencia, dolor de cabeza, dolor de garganta, pérdida del conocimiento.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo y proporcionar asistencia médica.
• <b>Piel</b>	Piel seca, enrojecimiento.	Guantes protectores.	Quitar las ropas contaminadas y aclarar la piel con agua abundante o ducharse.
• <b>Ojos</b>	Enrojecimiento, dolor, visión borrosa. Posible daño en la córnea.	Gafas de protección de seguridad o pantalla facial.  No llevar lentes de contacto.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto, si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
• <b>Ingestión</b>	Náuseas, vómitos (para mayor información, véase Inhalación).	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca y proporcionar asistencia médica.
DERRAMES Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO	
Ventilar. Recoger el líquido procedente de la fuga en recipientes precintables, absorber el líquido residual en arena o absorbente inerte y trasladarlo a un lugar seguro. NO verterlo al alcantarillado. (Protección personal adicional: equipo autónomo de respiración).	A prueba de incendio. Separado de oxidantes fuertes.	Clasificación de Peligros NU: 3 Grupo de Envasado NU: II CE: F R: 11 S: (2-)9-16-23-33	
VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE			
<b>ICSC: 0087</b>	Preparada en colaboración entre el IPCS y la CCE. © CCE, IPCS, 1991. Versión española traducida y editada por el INSHT		

<b>Fichas Internacionales de Seguridad Química</b>		
<b>ACETONA</b>	<b>ICSC: 0087</b>	
<b>D A T O S  I M P O R T A N T E</b>	<p><b>ESTADO FISICO; ASPECTO</b> Líquido incoloro, de olor característico.</p> <p><b>PELIGROS FISICOS</b> El vapor es más denso que el aire y puede extenderse a ras del suelo; posible ignición en punto distante.</p> <p><b>PELIGROS QUIMICOS</b> La sustancia puede formar peróxidos explosivos en contacto con oxidantes fuertes tales como ácido acético, ácido nítrico y peróxido de hidrógeno. Reacciona con cloroformo y bromoformo en condiciones básicas, originando peligro de incendio y explosión. Ataca a los plásticos.</p> <p><b>LIMITES DE EXPOSICION</b> TLV (como TWA): 750 ppm; 1780 mg/m<sup>3</sup> (ACGIH 1993-1994).</p> <p><b>VIAS DE EXPOSICION</b> La sustancia se puede absorber por inhalación y a través de la piel.</p> <p><b>RIESGO DE INHALACION</b> Por evaporación de esta sustancia a 20°C, se puede alcanzar bastante rápidamente una concentración no civa en el aire alcanzándose mucho antes, si se dispersa.</p>	<p><b>EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION</b> El vapor de la sustancia irrita los ojos y el tracto respiratorio. La sustancia puede causar efectos en el sistema nervioso central, el hígado, el riñón y el tracto gastrointestinal.</p> <p><b>EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA</b> El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis. El líquido desengrasa la piel. La sustancia puede afectar a la sangre y a la médula ósea.</p>
	<b>PROPIEDADES FISICAS</b>	<p>Punto de ebullición: 56°C Punto de fusión: -95°C Densidad relativa (agua = 1): 0.8 Solubilidad en agua: Miscible Presión de vapor, kPa a 20°C: 24 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 2.0</p> <p>Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1): 1.2 Punto de inflamación: -18°C (c.c.) Temperatura de autoignición: 465°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 2.2-13 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: -0.24</p>
	<b>DATOS AMBIENTALES</b>	
	<b>NOTAS</b>	
	El consumo de bebidas alcohólicas aumenta el efecto nocivo.	

Antes de la destilación comprobar si existen peróxidos; en caso positivo, eliminarlos.  
 Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-30  
 Código NFPA: H 1; F 3; R 0;

#### INFORMACION ADICIONAL

**ACETONA**

**ICSC: 0087**

#### NOTA LEGAL IMPORTANTE:

Ni la CCE ni el IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. La versión española incluye el etiquetado asignado por la clasificación europea (CEE 67/548) y sus adaptaciones. Las frases de riesgo específico (frases R) y los consejos de prudencia (frases S) no traspuestas a 31 de Mayo de 1992 a la normativa española están marcadas (\*).



## FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD

de acuerdo el Reglamento (CE) No. 1907/2006

Versión 6.0  
Fecha de revisión 24.09.2019  
Fecha de Impresión 15.06.2021

### SECCIÓN 1. Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa

#### 1.1 Identificadores del producto

Nombre del producto : **2-Bencilfenol**

Referencia : 13761  
Marca : Aldrich  
REACH No. : Un número de registro no está disponible para esta sustancia, ya que la sustancia o sus usos están exentos del registro, el tonelaje anual no requiere registro o dicho registro está previsto para una fecha posterior  
No. CAS : 28994-41-4

#### 1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados

Usos identificados : Reactivos para laboratorio, Fabricación de sustancias

#### 1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad

Compañía : Merck Life Science S.L.  
Calle Maria de Molina 40  
E-28006 MADRID

Teléfono : +34 916 619 977  
Fax : +34 916 619 642  
E-mail de contacto : serviciotecnico@merckgroup.com

#### 1.4 Teléfono de emergencia

Teléfono de Urgencia : 900-868538 (CHEMTREC España)  
+(34)-931768545 (CHEMTREC internacional)

### SECCIÓN 2. Identificación de los peligros

#### 2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla

##### Clasificación de acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008

Irritación cutáneas (Categoría 2), H315  
Irritación ocular (Categoría 2), H319  
Toxicidad específica en determinados órganos - exposición única (Categoría 3), Sistema respiratorio, H335

Para el texto integro de las Declaraciones-H mencionadas en esta sección, véase la Sección 16.

#### 2.2 Elementos de la etiqueta


##### Etiquetado de acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008

Aldrich- 13761

Página 1 de 8

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

**MERCK**

Pictograma	
Palabra de advertencia	Atención
Indicación(es) de peligro	
H315	Provoca irritación cutánea.
H319	Provoca irritación ocular grave.
H335	Puede irritar las vías respiratorias.
Declaración(es) de prudencia	
P261	Evitar respirar el polvo.
P305 + P351 + P338	EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Enjuagar con agua cuidadosamente durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto cuando estén presentes y pueda hacerse con facilidad. Proseguir con el lavado.
Declaración Suplementaria del Peligro	ninguno(a)

### 2.3 Otros Peligros

Esta sustancia/mezcla no contiene componentes que se consideren que sean bioacumulativos y tóxicos persistentes (PBT) o muy bioacumulativos y muy persistentes (vPvB) a niveles del 0,1% o superiores.

## SECCIÓN 3. Composición/información sobre los componentes

### 3.1 Sustancias

Sinónimos	: $\alpha$ -Phenyl-o-cresol 2-Hydroxydiphenylmethane
Formula	: $C_{13}H_{12}O$
Peso molecular	: 184,23 g/mol
No. CAS	: 28994-41-4
No. CE	: 249-361-8

Componente	Clasificación	Concentración
<b>2-Benzylphenol</b>	Skin Irrit. 2; Eye Irrit. 2; STOT SE 3; H315, H319, H335	<= 100 %

Para el texto integro de las Declaraciones-H mencionadas en esta sección, véase la Sección 16.

## SECCIÓN 4. Primeros auxilios

### 4.1 Descripción de los primeros auxilios

#### Recomendaciones generales

Consultar a un médico. Mostrar esta ficha de seguridad al doctor que esté de servicio.

#### Si es inhalado

Si aspiró, mueva la persona al aire fresco. Si ha parado de respirar, hacer la respiración artificial. Consultar a un médico.

Aldrich- 13761

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada.

Página 2 de 8




UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA  
BARCELONATECH  
Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

**En caso de contacto con la piel**

Eliminar lavando con jabón y mucha agua. Consultar a un médico.

**En caso de contacto con los ojos**

Lávese a fondo con agua abundante durante 15 minutos por lo menos y consulte al médico.

**Por ingestión**

Nunca debe administrarse nada por la boca a una persona inconsciente. Enjuague la boca con agua. Consultar a un médico.

**4.2 Principales síntomas y efectos, agudos y retardados**

Los síntomas y efectos más importantes conocidos se describen en la etiqueta (ver sección 2.2) y / o en la sección 11

**4.3 Indicación de toda atención médica y de los tratamientos especiales que deban dispensarse inmediatamente**

Sin datos disponibles

---

**SECCIÓN 5. Medidas de lucha contra incendios**

**5.1 Medios de extinción**

**Medios de extinción apropiados**

Usar agua pulverizada, espuma resistente al alcohol, polvo seco o dióxido de carbono.

**5.2 Peligros específicos derivados de la sustancia o la mezcla**

Óxidos de carbono

**5.3 Recomendaciones para el personal de lucha contra incendios**

Si es necesario, usar equipo de respiración autónomo para la lucha contra el fuego.

**5.4 Otros datos**

Sin datos disponibles

---

**SECCIÓN 6. Medidas en caso de vertido accidental**

**6.1 Precauciones personales, equipo de protección y procedimientos de emergencia**

Utilícese equipo de protección individual. Evite la formación de polvo. Evitar respirar los vapores, la neblina o el gas. Asegúrese una ventilación apropiada. Evacuar el personal a zonas seguras. Evitar respirar el polvo. Equipo de protección individual, ver sección 8.

**6.2 Precauciones relativas al medio ambiente**

No dejar que el producto entre en el sistema de alcantarillado.

**6.3 Métodos y material de contención y de limpieza**

Recoger y preparar la eliminación sin originar polvo. Limpiar y traspalar. Guardar en contenedores apropiados y cerrados para su eliminación.

**6.4 Referencia a otras secciones**

Para eliminación de desechos ver sección 13.

---

**SECCIÓN 7. Manipulación y almacenamiento**

**7.1 Precauciones para una manipulación segura**

Evítese el contacto con los ojos y la piel. Evítese la formación de polvo y aerosoles. Debe disponer de extracción adecuada en aquellos lugares en los que se forma polvo. Ver precauciones en la sección 2.2

Aldrich- 13761

Página 3 de 8

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

**MERCK**



- 7.2 Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades**  
Almacenar en un lugar fresco. Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado.
- 7.3 Usos específicos finales**  
Aparte de los usos mencionados en la sección 1.2 no se estipulan otros usos específicos

---

## SECCIÓN 8. Controles de exposición/protección individual

### 8.1 Parámetros de control

**Componentes con valores límite ambientales de exposición profesional.**  
No contiene sustancias con valores límites de exposición profesional.

### 8.2 Controles de la exposición

#### Controles técnicos apropiados

Manipular con las precauciones de higiene industrial adecuadas, y respetar las prácticas de seguridad. Lávense las manos antes de los descansos y después de terminar la jornada laboral.

#### Protección personal

##### Protección de los ojos/ la cara

Gafas de seguridad con protecciones laterales conformes con la EN166 Use equipo de protección para los ojos probado y aprobado según las normas gubernamentales correspondientes, tales como NIOSH (EE.UU.) o EN 166 (UE).

##### Protección de la piel

Manipular con guantes. Los guantes deben ser inspeccionados antes de su uso. Utilice la técnica correcta de quitarse los guantes (sin tocar la superficie exterior del guante) para evitar el contacto de la piel con este producto. Deseche los guantes contaminados después de su uso, de conformidad con las leyes aplicables y buenas prácticas de laboratorio. Lavar y secar las manos.

Los guantes de protección seleccionados deben de cumplir con las especificaciones del Reglamento (UE) 2016/425 y de la norma EN 374 derivada del mismo.

##### Sumerción

Material: Caucho nitrilo  
espesura mínima de capa: 0,11 mm  
Tiempo de penetración: 480 min  
Material probado: Dermatrill® (KCL 740 / Aldrich Z677272, Talla M)

##### Salpicaduras

Material: Caucho nitrilo  
espesura mínima de capa: 0,11 mm  
Tiempo de penetración: 480 min  
Material probado: Dermatrill® (KCL 740 / Aldrich Z677272, Talla M)

origen de datos: KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Teléfono +49 (0)6659 87300, e-mail sales@kcl.de, Método de prueba: EN374

Si es utilizado en solución, o mezclado con otras sustancias, y bajo condiciones diferentes de la EN 374, ponerse en contacto con el proveedor de los guantes aprobados CE. Esta recomendación es meramente aconsejable y deberá ser evaluada por un responsable de seguridad e higiene industrial familiarizado con la situación específica de uso previsto por nuestros clientes. No debe interpretarse como una aprobación de oferta para cualquier escenario de uso específico.

Aldrich- 13761

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

Página 4 de 8




UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA  
BARCELONATECH  
Escola d'Enginyeria de Barcelona Est



#### Protección Corporal

Indumentaria impermeable, El tipo de equipamiento de protección debe ser elegido según la concentración y la cantidad de sustancia peligrosa al lugar específico de trabajo.

#### Protección respiratoria

Para exposiciones molestas use respirador de partículas tipo P95 (EE.UU.) o tipo P1 (UE EN 143). Para un nivel de protección mayor use cartuchos de respirador tipo OV/AG/P99 (EE.UU.) o ABEK-P2 (UE EN 143). Usar respiradores y componentes testados y aprobados bajo los estándares gubernamentales apropiados como NIOSH (EEUU) o CEN (UE)

#### Control de exposición ambiental

No dejar que el producto entre en el sistema de alcantarillado.

### SECCIÓN 9. Propiedades físicas y químicas

#### 9.1 Información sobre propiedades físicas y químicas básicas

a) Aspecto	Forma: cristalino Color: marrón claro
b) Olor	Sin datos disponibles
c) Umbral olfativo	Sin datos disponibles
d) pH	Sin datos disponibles
e) Punto de fusión/ punto de congelación	Punto/intervalo de fusión: 49 - 51 °C
f) Punto inicial de ebullición e intervalo de ebullición	312 °C - lit.
g) Punto de inflamación	113,00 °C - copa cerrada
h) Tasa de evaporación	Sin datos disponibles
i) Inflamabilidad (sólido, gas)	Sin datos disponibles
j) Inflamabilidad superior/inferior o límites explosivos	Sin datos disponibles
k) Presión de vapor	Sin datos disponibles
l) Densidad de vapor	Sin datos disponibles
m) Densidad relativa	Sin datos disponibles
n) Solubilidad en agua	Sin datos disponibles
o) Coeficiente de reparto n- octanol/agua	Sin datos disponibles
p) Temperatura de auto-inflamación	Sin datos disponibles
q) Temperatura de descomposición	Sin datos disponibles
r) Viscosidad	Sin datos disponibles

Aldrich- 13761

Página 5 de 8

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

**MERCK**



- s) Propiedades explosivas Sin datos disponibles
- t) Propiedades comburentes Sin datos disponibles

## 9.2 Otra información de seguridad

Sin datos disponibles

---

## SECCIÓN 10. Estabilidad y reactividad

### 10.1 Reactividad

Sin datos disponibles

### 10.2 Estabilidad química

Estable bajo las condiciones de almacenamiento recomendadas.

### 10.3 Posibilidad de reacciones peligrosas

Sin datos disponibles

### 10.4 Condiciones que deben evitarse

Sin datos disponibles

### 10.5 Materiales incompatibles

Agentes oxidantes fuertes, Bases fuertes

### 10.6 Productos de descomposición peligrosos

Productos de descomposición peligrosos formados en condiciones de incendio. - Óxidos de carbono

Otros productos de descomposición peligrosos - Sin datos disponibles

En caso de incendio: véase sección 5

---

## SECCIÓN 11. Información toxicológica

### 11.1 Información sobre los efectos toxicológicos

#### Toxicidad aguda

Sin datos disponibles

#### Corrosión o irritación cutáneas

Sin datos disponibles

#### Lesiones o irritación ocular graves

Sin datos disponibles

#### Sensibilización respiratoria o cutánea

Sin datos disponibles

#### Mutagenicidad en células germinales

Sin datos disponibles

#### Carcinogenicidad

IARC: No se identifica ningún componente de este producto, que presente niveles mayores que o igual a 0,1% como agente carcinógeno humano probable, posible o confirmado por la (IARC) Agencia Internacional de Investigaciones sobre Carcinógenos.

#### Toxicidad para la reproducción

Sin datos disponibles

Aldrich- 13761

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada.

Página 6 de 8



**Toxicidad específica en determinados órganos - exposición única**

Inhalación - Puede irritar las vías respiratorias.

**Toxicidad específica en determinados órganos - exposiciones repetidas**

Sin datos disponibles

**Peligro de aspiración**

Sin datos disponibles

**Información Adicional**

RTECS: sin datos disponibles

---

**SECCIÓN 12. Información ecológica**

**12.1 Toxicidad**

Sin datos disponibles

**12.2 Persistencia y degradabilidad**

Sin datos disponibles

**12.3 Potencial de bioacumulación**

Sin datos disponibles

**12.4 Movilidad en el suelo**

Sin datos disponibles

**12.5 Resultados de la valoración PBT y mPmB**

Esta sustancia/mezcla no contiene componentes que se consideren que sean bioacumulativos y tóxicos persistentes (PBT) o muy bioacumulativos y muy persistentes (vPvB) a niveles del 0,1% o superiores.

**12.6 Otros efectos adversos**

Sin datos disponibles

---

**SECCIÓN 13. Consideraciones relativas a la eliminación**

**13.1 Métodos para el tratamiento de residuos**

**Producto**

Ofertar el sobrante y las soluciones no-aprovechables a una compañía de vertidos acreditada. Disolver o mezclar el producto con un solvente combustible y quemarlo en un incinerador apto para productos químicos provisto de postquemador y lavador.

**Envases contaminados**

Eliminar como producto no usado.

---

**SECCIÓN 14. Información relativa al transporte**

**14.1 Número ONU**

ADR/RID: -                                  IMDG: -                                  IATA: -

**14.2 Designación oficial de transporte de las Naciones Unidas**

ADR/RID: Mercancía no peligrosa  
IMDG: Not dangerous goods  
IATA: Not dangerous goods

Aldrich- 13761

Página 7 de 8

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

**14.3 Clase(s) de peligro para el transporte**

ADR/RID: - IMDG: - IATA: -

**14.4 Grupo de embalaje**

ADR/RID: - IMDG: - IATA: -

**14.5 Peligros para el medio ambiente**ADR/RID: no IMDG Contaminante marino: IATA: no  
no**14.6 Precauciones particulares para los usuarios**

Sin datos disponibles

**SECCIÓN 15. Información reglamentaria****15.1 Reglamentación y legislación en materia de seguridad, salud y medio ambiente específicas para la sustancia o la mezcla**

La hoja técnica de seguridad cumple con los requisitos de la Reglamento (CE) No. 1907/2006.

**15.2 Evaluación de la seguridad química**

Para este producto no se ha llevado a cabo una evaluación de la seguridad química

**SECCIÓN 16. Otra información****Texto íntegro de las Declaraciones-H referidas en las secciones 2 y 3.**

H315	Provoca irritación cutánea.
H319	Provoca irritación ocular grave.
H335	Puede irritar las vías respiratorias.

**Otros datos**

Copyright 2018 Sigma-Aldrich Co. LLC. Se autoriza la reproducción en número ilimitado de copias para uso exclusivamente interno.

La información indicada arriba se considera correcta pero no pretende ser exhaustiva y deberá utilizarse únicamente como orientación. La información contenida en este documento esta basada en el presente estado de nuestro conocimiento y es aplicable a las precauciones de seguridad apropiadas para el producto. No representa ninguna garantía de las propiedades del producto. La Corporación Sigma-Aldrich y sus Compañías Afiliadas, no responderán por ningún daño resultante de la manipulación o contacto con el producto indicado arriba. Dirijase a [www.sigma-aldrich.com](http://www.sigma-aldrich.com) y/o a los términos y condiciones de venta en el reverso de la factura o de la nota de entrega.

La marca que aparece en el encabezado y/o el pie de página de este documento puede no coincidir visualmente con el producto adquirido mientras hacemos la transición de nuestra marca. Sin embargo, toda la información del documento relativa al producto permanece sin cambios y coincide con el producto solicitado. Para más información, póngase en contacto con [mlsbranding@sial.com](mailto:mlsbranding@sial.com)

Aldrich- 13761

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada.

Página 8 de 8

**MERCK**

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA  
BARCELONATECH  
Escola d'Enginyeria de Barcelona Est



www.sigmaldrich.com

---

**Supelco.**

Versión 6.1  
Fecha de revisión 17.10.2019  
Fecha de Impresión 15.06.2021

## FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD

de acuerdo el Reglamento (CE) No. 1907/2006

---

### SECCIÓN 1. Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa

#### 1.1 Identificadores del producto

Nombre del producto : 2,4'-DDD

Referencia : 35485  
Marca : Sigma-Aldrich  
REACH No. : Un número de registro no está disponible para esta sustancia, ya que la sustancia o sus usos están exentos del registro, el tonelaje anual no requiere registro o dicho registro está previsto para una fecha posterior  
No. CAS : 53-19-0

#### 1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados

Usos identificados : Reactivos para laboratorio, Fabricación de sustancias

#### 1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad

Compañía : Merck Life Science S.L.  
Calle María de Molina 40  
E-28006 MADRID

Teléfono : +34 916 619 977  
Fax : +34 916 619 642  
E-mail de contacto : [serviciotecnico@merckgroup.com](mailto:serviciotecnico@merckgroup.com)

#### 1.4 Teléfono de emergencia

Teléfono de Urgencia : 900-868538 (CHEMTREC España)  
+(34)-931768545 (CHEMTREC internacional)

---

### SECCIÓN 2. Identificación de los peligros

#### 2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla

**Clasificación de acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008**  
Carcinogenicidad (Categoría 2), H351

Para el texto íntegro de las Declaraciones-H mencionadas en esta sección, véase la Sección 16.

#### 2.2 Elementos de la etiqueta

**Etiquetado de acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008**

Pictograma 

Palabra de advertencia : Atención

Sigma-Aldrich- 35485

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

Página 1 de 8

**MERCK**

Indicación(es) de peligro H351	Se sospecha que provoca cáncer.
Declaración(es) de prudencia P201 P202	Solicitar instrucciones especiales antes del uso. No manipular la sustancia antes de haber leído y comprendido todas las instrucciones de seguridad.
P280 P308 + P313	Llevar guantes/ prendas/ gafas/ máscara de protección. EN CASO DE exposición manifiesta o presunta: Consultar a un médico.
P405 P501	Guardar bajo llave. Eliminar el contenido/ el recipiente en una planta de eliminación de residuos autorizada.
Declaración Suplementaria del Peligro	ninguno(a)

### 2.3 Otros Peligros

Esta sustancia/mezcla no contiene componentes que se consideren que sean bioacumulativos y tóxicos persistentes (PBT) o muy bioacumulativos y muy persistentes (vPvB) a niveles del 0,1% o superiores.

## SECCIÓN 3. Composición/información sobre los componentes

### 3.1 Sustancias

Sinónimos	: Mitotane o,p'-DDD 1-(2-Chlorophenyl)-1-(4-chlorophenyl)-2,2-dichloroethane (2,4'-Dichlorodiphenyl)dichloroethane
Formula	: C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub>
Peso molecular	: 320,04 g/mol
No. CAS	: 53-19-0
No. CE	: 200-166-6

Componente	Clasificación	Concentración
<b>Mitotane</b>	Carc. 2; H351	<= 100 %

Para el texto integro de las Declaraciones-H mencionadas en esta sección, véase la Sección 16.

## SECCIÓN 4. Primeros auxilios

### 4.1 Descripción de los primeros auxilios

#### Recomendaciones generales

Consultar a un médico. Mostrar esta ficha de seguridad al doctor que esté de servicio.

#### Si es inhalado

Si aspiró, mueva la persona al aire fresco. Si ha parado de respirar, hacer la respiración artificial. Consultar a un médico.

#### En caso de contacto con la piel

Eliminar lavando con jabón y mucha agua. Consultar a un médico.

Sigma-Aldrich- 35485

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

Página 2 de 8




UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA  
BARCELONATECH  
Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

**En caso de contacto con los ojos**

Lavarse abundantemente los ojos con agua como medida de precaución.

**Por ingestión**

Nunca debe administrarse nada por la boca a una persona inconsciente. Enjuague la boca con agua. Consultar a un médico.

**4.2 Principales síntomas y efectos, agudos y retardados**

Los síntomas y efectos más importantes conocidos se describen en la etiqueta (ver sección 2.2) y / o en la sección 11

**4.3 Indicación de toda atención médica y de los tratamientos especiales que deban dispensarse inmediatamente**

Sin datos disponibles

---

**SECCIÓN 5. Medidas de lucha contra incendios**

**5.1 Medios de extinción**

**Medios de extinción apropiados**

Usar agua pulverizada, espuma resistente al alcohol, polvo seco o dióxido de carbono.

**5.2 Peligros específicos derivados de la sustancia o la mezcla**

Óxidos de carbono, Gas cloruro de hidrógeno

**5.3 Recomendaciones para el personal de lucha contra incendios**

Si es necesario, usar equipo de respiración autónomo para la lucha contra el fuego.

**5.4 Otros datos**

Sin datos disponibles

---

**SECCIÓN 6. Medidas en caso de vertido accidental**

**6.1 Precauciones personales, equipo de protección y procedimientos de emergencia**

Utilícese equipo de protección individual. Evite la formación de polvo. Evitar respirar los vapores, la neblina o el gas. Asegúrese una ventilación apropiada. Evacuar el personal a zonas seguras. Evitar respirar el polvo.

Equipo de protección individual, ver sección 8.

**6.2 Precauciones relativas al medio ambiente**

Impedir nuevos escapes o derrames si puede hacerse sin riesgos. No dejar que el producto entre en el sistema de alcantarillado.

**6.3 Métodos y material de contención y de limpieza**

Recoger y preparar la eliminación sin originar polvo. Limpiar y traspalar. Guardar en contenedores apropiados y cerrados para su eliminación.

**6.4 Referencia a otras secciones**

Para eliminación de desechos ver sección 13.

---

**SECCIÓN 7. Manipulación y almacenamiento**

**7.1 Precauciones para una manipulación segura**

Evítese el contacto con los ojos y la piel. Evítese la formación de polvo y aerosoles.

Debe disponer de extracción adecuada en aquellos lugares en los que se forma polvo.

Ver precauciones en la sección 2.2

Sigma-Aldrich - 35485

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

Página 3 de 8

**MERCK**



- 7.2 Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades**  
 Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado. Almacenar en un lugar fresco.
- 7.3 Usos específicos finales**  
 Aparte de los usos mencionados en la sección 1.2 no se estipulan otros usos específicos

---

## SECCIÓN 8. Controles de exposición/protección individual

### 8.1 Parámetros de control

**Componentes con valores límite ambientales de exposición profesional.**  
 No contiene sustancias con valores límites de exposición profesional.

### 8.2 Controles de la exposición

#### Controles técnicos apropiados

Manipular con las precauciones de higiene industrial adecuadas, y respetar las prácticas de seguridad. Lávense las manos antes de los descansos y después de terminar la jornada laboral.

#### Protección personal

##### Protección de los ojos/ la cara

Gafas de seguridad con protecciones laterales conformes con la EN166 Use equipo de protección para los ojos probado y aprobado según las normas gubernamentales correspondientes, tales como NIOSH (EE.UU.) o EN 166 (UE).

##### Protección de la piel

Manipular con guantes. Los guantes deben ser inspeccionados antes de su uso. Utilice la técnica correcta de quitarse los guantes (sin tocar la superficie exterior del guante) para evitar el contacto de la piel con este producto. Deseche los guantes contaminados después de su uso, de conformidad con las leyes aplicables y buenas prácticas de laboratorio. Lavar y secar las manos.

Los guantes de protección seleccionados deben de cumplir con las especificaciones del Reglamento (UE) 2016/425 y de la norma EN 374 derivada del mismo.

##### Sumerción

Material: Caucho nitrilo  
 espesura mínima de capa: 0,11 mm  
 Tiempo de penetración: 480 min  
 Material probado: Dermatrill® (KCL 740 / Aldrich Z677272, Talla M)

##### Salpicaduras

Material: Caucho nitrilo  
 espesura mínima de capa: 0,11 mm  
 Tiempo de penetración: 480 min  
 Material probado: Dermatrill® (KCL 740 / Aldrich Z677272, Talla M)

origen de datos: KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Teléfono +49 (0)6659 87300, e-mail sales@kcl.de, Método de prueba: EN374

Si es utilizado en solución, o mezclado con otras sustancias, y bajo condiciones diferentes de la EN 374, ponerse en contacto con el proveedor de los guantes aprobados CE. Esta recomendación es meramente aconsejable y deberá ser evaluada por un responsable de seguridad e higiene industrial familiarizado con la situación específica de uso previsto por nuestros clientes. No debe interpretarse como una aprobación de oferta para cualquier escenario de uso específico.

Sigma-Aldrich- 35485

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

Página 4 de 8




UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA  
 BARCELONATECH  
 Escola d'Enginyeria de Barcelona Est



#### Protección Corporal

Indumentaria impermeable, El tipo de equipamiento de protección debe ser elegido según la concentración y la cantidad de sustancia peligrosa al lugar específico de trabajo.

#### Protección respiratoria

Donde el asesoramiento de riesgo muestre que los respiradores purificadores toda la cara tipo N100 (EEUU) o tipo P3 (EN 143) y cartuchos de respuest unica protección, usar un respirador suministrado que cubra toda la cara Usar respiradores y componenetes testados y aprobados bajo los standards gubernamentales apropiados como NIOSH (EEUU) o CEN (UE)

#### Control de exposición ambiental

Impedir nuevos escapes o derrames si puede hacerse sin riesgos. No dejar que el producto entre en el sistema de alcantarillado.

### SECCIÓN 9. Propiedades físicas y químicas

#### 9.1 Información sobre propiedades físicas y químicas básicas

a) Aspecto	Forma: cristalino Color: blanco
b) Olor	Sin datos disponibles
c) Umbral olfativo	Sin datos disponibles
d) pH	Sin datos disponibles
e) Punto de fusión/ punto de congelación	Punto/intervalo de fusión: 77 - 78 °C - lit.
f) Punto inicial de ebullición e intervalo de ebullición	398,9 °C
g) Punto de inflamación	Sin datos disponibles
h) Tasa de evaporación	Sin datos disponibles
i) Inflamabilidad (sólido, gas)	Sin datos disponibles
j) Inflamabilidad superior/inferior o límites explosivos	Sin datos disponibles
k) Presión de vapor	Sin datos disponibles
l) Densidad de vapor	Sin datos disponibles
m) Densidad relativa	1,372 gcm <sup>3</sup>
n) Solubilidad en agua	Sin datos disponibles
o) Coeficiente de reparto n- octanol/agua	Sin datos disponibles
p) Temperatura de auto-inflamación	Sin datos disponibles
q) Temperatura de descomposición	Sin datos disponibles
r) Viscosidad	Sin datos disponibles

Sigma-Aldrich - 35485

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

Página 5 de 8

**MERCK**



- s) Propiedades explosivas Sin datos disponibles
- t) Propiedades comburentes Sin datos disponibles

## 9.2 Otra información de seguridad

Sin datos disponibles

---

## SECCIÓN 10. Estabilidad y reactividad

### 10.1 Reactividad

Sin datos disponibles

### 10.2 Estabilidad química

Estable bajo las condiciones de almacenamiento recomendadas.

### 10.3 Posibilidad de reacciones peligrosas

Sin datos disponibles

### 10.4 Condiciones que deben evitarse

Sin datos disponibles

### 10.5 Materiales incompatibles

Agentes oxidantes fuertes, Bases fuertes

### 10.6 Productos de descomposición peligrosos

Productos de descomposición peligrosos formados en condiciones de incendio. - Óxidos de carbono, Gas cloruro de hidrógeno  
 Otros productos de descomposición peligrosos - Sin datos disponibles  
 En caso de incendio: véase sección 5

---

## SECCIÓN 11. Información toxicológica

### 11.1 Información sobre los efectos toxicológicos

#### Toxicidad aguda

DL50 Oral - Rata - > 5.000 mg/kg

#### Corrosión o irritación cutáneas

Sin datos disponibles

#### Lesiones o irritación ocular graves

Sin datos disponibles

#### Sensibilización respiratoria o cutánea

Sin datos disponibles

#### Mutagenicidad en células germinales

Sin datos disponibles

#### Carcinogenicidad

Posiblemente cancerígeno  
 Evidencia limitada de carcinogenicidad en estudios con animales

IARC: 2A - Grupo 2A: Probablemente carcinogénico para los humanos (Mitotane)

#### Toxicidad para la reproducción

Sin datos disponibles

#### Toxicidad específica en determinados órganos - exposición única

Sin datos disponibles

Sigma-Aldrich- 35485

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

Página 6 de 8




UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA  
 BARCELONATECH  
 Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

**Toxicidad específica en determinados órganos - exposiciones repetidas**

Sin datos disponibles

**Peligro de aspiración**

Sin datos disponibles

**Información Adicional**

RTECS: KH7880000

Según nuestras informaciones, creemos que no se han investigado adecuadamente las propiedades químicas, físicas y toxicológicas.

---

**SECCIÓN 12. Información ecológica**

**12.1 Toxicidad**

Sin datos disponibles

**12.2 Persistencia y degradabilidad**

Sin datos disponibles

**12.3 Potencial de bioacumulación**

Sin datos disponibles

**12.4 Movilidad en el suelo**

Sin datos disponibles

**12.5 Resultados de la valoración PBT y mPmB**

Esta sustancia/mezcla no contiene componentes que se consideren que sean bioacumulativos y tóxicos persistentes (PBT) o muy bioacumulativos y muy persistentes (vPvB) a niveles del 0,1% o superiores.

**12.6 Otros efectos adversos**

Sin datos disponibles

---

**SECCIÓN 13. Consideraciones relativas a la eliminación**

**13.1 Métodos para el tratamiento de residuos**

**Producto**

Disolver o mezclar el producto con un solvente combustible y quemarlo en un incinerador apto para productos químicos provisto de postquemador y lavador. Ofertar el sobrante y las soluciones no-aprovechables a una compañía de vertidos acreditada. Los residuos deben eliminarse de acuerdo con la directiva sobre residuos 2008/98/CE así como con otras normativas locales o nacionales. Deje los productos químicos en sus recipientes originales. No los mezcle con otros residuos. Maneje los recipientes sucios como el propio producto.

**Envases contaminados**

Eliminar como producto no usado.

---

**SECCIÓN 14. Información relativa al transporte**

**14.1 Número ONU**

ADR/RID: -

IMDG: -

IATA: -

**14.2 Designación oficial de transporte de las Naciones Unidas**

ADR/RID: Mercancía no peligrosa

Sigma-Aldrich - 35485

Página 7 de 8

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

**MERCK**



IMDG: Not dangerous goods  
IATA: Not dangerous goods

#### 14.3 Clase(s) de peligro para el transporte

ADR/RID: -                      IMDG: -                      IATA: -

#### 14.4 Grupo de embalaje

ADR/RID: -                      IMDG: -                      IATA: -

#### 14.5 Peligros para el medio ambiente

ADR/RID: no                      IMDG Contaminante marino: IATA: no  
no

#### 14.6 Precauciones particulares para los usuarios

Sin datos disponibles

---

### SECCIÓN 15. Información reglamentaria

#### 15.1 Reglamentación y legislación en materia de seguridad, salud y medio ambiente específicas para la sustancia o la mezcla

La hoja técnica de seguridad cumple con los requisitos de la Reglamento (CE) No. 1907/2006.

#### 15.2 Evaluación de la seguridad química

Para este producto no se ha llevado a cabo una evaluación de la seguridad química

---

### SECCIÓN 16. Otra información

#### Texto íntegro de las Declaraciones-H referidas en las secciones 2 y 3.

H351                      Se sospecha que provoca cáncer.

#### Otros datos

Copyright 2018 Sigma-Aldrich Co. LLC. Se autoriza la reproducción en número ilimitado de copias para uso exclusivamente interno.

La información indicada arriba se considera correcta pero no pretende ser exhaustiva y deberá utilizarse únicamente como orientación. La información contenida en este documento esta basada en el presente estado de nuestro conocimiento y es aplicable a las precauciones de seguridad apropiadas para el producto. No representa ninguna garantía de las propiedades del producto. La Corporación Sigma-Aldrich y sus Compañías Afiliadas, no responderán por ningún daño resultante de la manipulación o contacto con el producto indicado arriba. Dirijase a [www.sigma-aldrich.com](http://www.sigma-aldrich.com) y/o a los términos y condiciones de venta en el reverso de la factura o de la nota de entrega.

La marca que aparece en el encabezado y/o el pie de página de este documento puede no coincidir visualmente con el producto adquirido mientras hacemos la transición de nuestra marca. Sin embargo, toda la información del documento relativa al producto permanece sin cambios y coincide con el producto solicitado. Para más información, póngase en contacto con [mlsbranding@sial.com](mailto:mlsbranding@sial.com)

Sigma-Aldrich- 35485

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

Página 8 de 8




UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA  
BARCELONATECH  
Escola d'Enginyeria de Barcelona Est