

CARACTERIZACIÓN NO INVASIVA DE EMULSIONES W/O A FRECUENCIAS DE MICROONDAS

R. PÉREZ^{*,***}, B. GARCÍA^{*}, J. BASTOS^{**}, J. M. CATALÁ^{*}

^{*} Grupo de Electromagnetismo Aplicado (GEA)
Universidad Politécnica de Valencia
Valencia – España

^{**} Universidad Industrial de Santander
^{***} Universidad Santo Tomás
Bucaramanga – Colombia

roprepe@doctor.upv.es, johabastos@gmail.com

Fecha Recepción: 22 de Agosto de 2006
Fecha Aceptación: 25 de Septiembre de 2006

RESUMEN

En este trabajo se presenta una técnica no invasiva de medida, para caracterizar dieléctricamente emulsiones agua en aceite (w/o). Por primera vez se preparan en el laboratorio emulsiones w/o, con fases continuas de composición química diferente: ácido oleico y SAE40. Se emplea la técnica de sonda coaxial que permite determinar en forma simultánea el porcentaje de agua de la emulsión y la influencia de la composición de la fase continua en las propiedades dieléctricas de la emulsión. Esto tiene un gran interés, pues emulsiones similares se pueden encontrar en varias industrias durante y al final de la producción, tales como refinerías de petróleo, plantas químicas, farmacéuticas etc. El conocimiento obtenido de las propiedades dieléctricas permite predecir el comportamiento de las emulsiones ante la presencia de un campo electromagnético, y posteriormente ser la base para el diseño de sensores para procesos industriales, o de laboratorio, donde se requiera separar y/o caracterizar emulsiones w/o.

Palabras claves: Microondas, Sonda Coaxial, Emulsiones, Propiedades Dieléctricas.

INTRODUCCION

Las emulsiones agua en aceite (w/o) están presentes en el proceso y/o vertidos de diferentes tipos de industrias, tales como refinerías de petróleo, plantas productoras de aceite, industria farmacéutica, etc. Algunas de estas emulsiones están compuestas por una mezcla de aceite, agua, lodo y otros agentes, dependiendo del tipo de industria que los produzca.

Entre los métodos tradicionales para separar las emulsiones se encuentra la aplicación de calentamiento convencional, rompimiento microbiano, centrifugación y adición química. El calentamiento convencional tiene problemas por la lenta transferencia de calor; los desmulsificantes químicos, están sujetos a regulaciones de descarga en aguas públicas y además puede que no logren altos niveles en la separación. Por tal razón, es necesario buscar alternativas de tratamiento de emulsiones.

El uso de las microondas suministra una alternativa de separación efectiva, con tecnología más limpia y libre de químicos o calentamiento convencional^[6,7]. El calentamiento de un material a una frecuencia de

microondas depende de: la frecuencia de la onda electromagnética y de las propiedades dieléctricas del material, así como de la acumulación de energía interna que va ligada con la profundidad de penetración del campo dentro del material. De este modo el conocimiento preciso de las propiedades dieléctricas de los materiales es fundamental para conocer su comportamiento bajo la influencia de un campo electromagnético^[8, 10, 13].

Clausse et al (1983), en una extensa revisión bibliográfica de las propiedades dieléctricas de las emulsiones encontró que la mayoría de los estudios han sido realizados a frecuencias del rango de RF (0.1 a 100 MHz). Debido a que el coste de los equipos es mayor para trabajar con frecuencias más altas muy pocos trabajos han sido reportados a frecuencias de microondas. En esta región a diferencia de la RF, las propiedades dieléctricas son determinadas por la dispersión y relajación molecular, mientras que los efectos de polarización interfacial son insignificantes.

Perl et al (1985-1990) investigaron las propiedades dieléctricas de las emulsiones w/o y o/w empleando cavidades resonantes a diferentes frecuencias: 8.193 GHz, 11.003 GHz y 23.5 GHz.

Las investigaciones realizadas hasta ahora hacen paralelos entre emulsiones w/o y o/w, pero no entre emulsiones de un mismo tipo, con variaciones en una de sus fases.

En este trabajo se prepararon por primera vez en el laboratorio emulsiones w/o empleando dos aceites (mineral y vegetal). Se quiere observar las diferencias de las propiedades dieléctricas que se pueden presentar al tener dos aceites de composición molecular diferente, el primero con características polares (ácido oleico) y el segundo con características apolares (aceite mineral SAE 40). Y así, obtener un amplio espectro de propiedades dieléctricas de emulsiones w/o que se encuentran en el sector industrial.

Las propiedades dieléctricas se midieron utilizando la técnica de sonda coaxial. Este método presenta varias ventajas respecto a otras técnicas como son las cavidades resonantes, empleadas por otros autores para caracterizar dieléctricamente emulsiones w/o y o/w [11,12]. Con las sondas se puede trabajar en un amplio rango de frecuencias, a diferencia de las cavidades que sólo trabajan a una frecuencia; no requieren preparación previa de la muestra; y son ideales para líquidos. En este trabajo se mide entre 1 y 4 GHz que incluye la frecuencia de calentamiento estándar ($f = 2.45$ GHz).

TEORÍA

Las emulsiones se componen de partículas con carga eléctrica de tal modo que cuando se aplica un campo eléctrico externo sobre ellas dicho campo actúa ejerciendo una fuerza sobre cada carga individual, y la desplaza ligeramente de su posición de equilibrio anterior, haciendo que el material adquiera una determinada polarización, fenómeno que predomina en la región de microondas. La permitividad relativa ϵ_r es una medida de la capacidad de polarización del material bajo la acción de un campo externo. Se puede escribir como:

$$\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (1)$$

La parte real de la permitividad o constante dieléctrica ϵ' , es la parte reactiva de la permitividad, es decir, representa una medida relativa de la densidad de energía de microondas en el interior del material. La parte imaginaria de la permitividad ϵ'' ó factor de pérdidas, es una medida de lo disipativo que es el medio, es decir, da una idea de la atenuación que sufrirá la onda que se propague por él.

Las medidas de propiedades dieléctricas han ganado importancia desde hace unos años porque pueden ser utilizadas para la supervisión no

destruccion de las características específicas de materiales que experimenten cambios físicos o químicos en procesos de diferentes campos: procesos bioquímicos, desinsectación, secado, polimerización, coloides, alimentos, etc. [1,2,3,4].

Según la bibliografía hay varias técnicas para medir las propiedades dieléctricas de diferentes materiales y se pueden dividir en grupos según los principios en que se basan [9]. Estos grupos son: circuitos concentrados, circuitos resonantes, propagación en espacio libre y propagación en líneas de transmisión. Dentro de las líneas de transmisión se encuentran las sondas coaxiales que son las empleadas en esta investigación.

Si se conecta una línea coaxial a una fuente generadora de señal electromagnética a un extremo, y el otro se deja abierto los campos emergen por el final abierto de la línea. Este extremo abierto es el que se coloca en contacto con el material que se desea medir.

Cuando la señal llega al extremo y se encuentra con el material, se produce una discontinuidad, por lo que parte de la energía se reflejará de nuevo hacia la fuente, mientras la otra parte de la señal seguirá y penetrará el material (ver Figura 1).

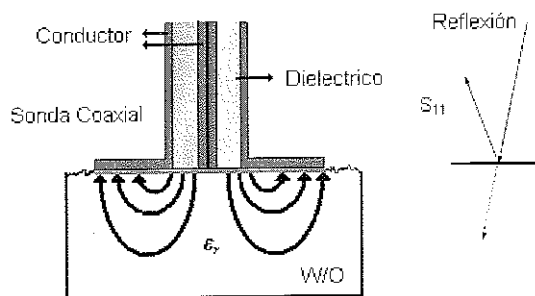


Figura 1. Configuración de medida de permitividades con la sonda coaxial

Una vez dentro del material, parte de la señal que se propaga va siendo absorbida por éste y la forma en que se propaga depende de las características dieléctricas y magnéticas del material [2,3,4]. Se puede decir entonces que la relación entre la potencia electromagnética que transportaba la línea y aquella que retorna de nuevo hacia la fuente depende del material en que se halla inmerso el extremo de la línea.

Mediante este principio es posible determinar la permitividad relativa (ϵ_r) de materiales a partir de las medidas de reflexión de la energía. En concreto, se mide la reflexión o parámetro S_{11} . Posteriormente, a partir de las medidas de S_{11} se utilizan una serie de algoritmos [9,4] que permiten

extraer la ϵ_r de las muestras en el rango de frecuencias de trabajo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de emulsiones

Se prepararon en el laboratorio emulsiones agua en aceite (w/o) en proporciones volumétricas de: 15, 30, 40, 50 % de fase dispersa (agua destilada) en aceite. Se emplearon dos tipos de aceites de composiciones químicas diferentes: aceite vegetal (ácido oleico) y aceite mineral (aceite de motor SAE40).

En la primera emulsión, se coloca la fase aceite en un vaso de precipitado con camisa de agua fría, para mantener la emulsión a baja temperatura y evitar su rompimiento. Se agita inicialmente la fase aceite con un Agitador Ultraturax Tipo DI 25 Basic y se va adicionando lentamente el tensoactivo Tween 80 (Monoleato de polioxietilensorbitan, 2% de volumen de la muestra inicial) y se sigue agitando. Luego se adiciona despacio el agua destilada hasta que se forme la emulsión.

En la segunda emulsión, se calienta la fase dispersa con una placa de calentamiento (Kika Labor Technik Rh Basic) a 75 °C, y se le adicionan los

emulsionantes Sorbestor 60 (Monoestearato de Sorbitan E-491) y Tween 80 (Monoleato de Polioxietilensorbitán); con un BHL de 10.6 (2% de la muestra total), y se agita con un agitador magnético durante 10 minutos. En forma simultánea se calienta la fase continua ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$) a la misma temperatura. A continuación se mezclan ambas fases y se homogenizan durante 15 minutos con el Ultraturax hasta formar la emulsión.

Medidas de propiedades dieléctricas

El sistema de medida consta de una sonda coaxial (HP85070B) que se conecta a una fuente generadora de señal electromagnética en un extremo (anализador de redes vectorial HP8720B), dejando el otro extremo en contacto con las emulsiones como se observa en la Figura 2

Antes de realizar la medida el sistema debe calibrarse para eliminar los errores sistemáticos introducidos por los distintos elementos del sistema. A partir de las medidas de S_{11} se procesan en el ordenador los datos para la extracción de los parámetros dieléctricos de la muestra. Para ello, se utilizan una serie de algoritmos programados en lenguaje MATLAB®.

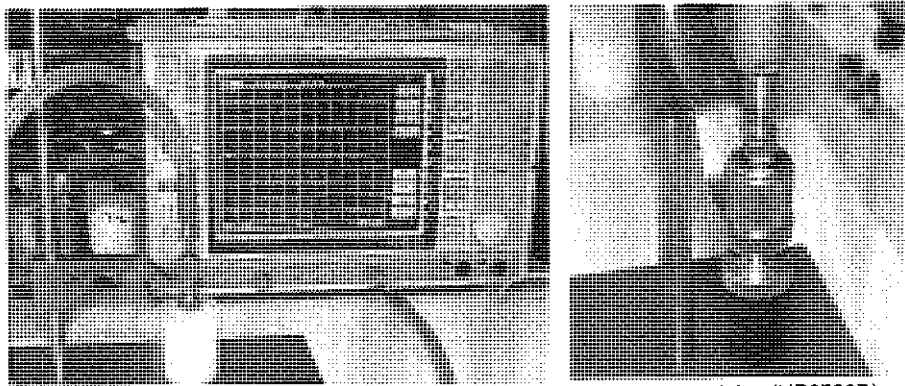


Figura 2. Sistema de medida de propiedades dieléctricas: analizador de redes vectoriales (HP8720B) y sonda coaxial (HP85070B)

RESULTADOS

Se muestra en la Figura 3 la constante dieléctrica vs el logaritmo de la frecuencia y factor de pérdidas. Los valores de la permitividad relativa de las emulsiones w/o con fase externa aceite mineral, presentan un comportamiento que se puede considerar invariante en el rango de frecuencia de microondas de 1 a 4 GHz. El comportamiento es similar en las emulsiones preparadas con aceite vegetal.

En la Figura 4 se muestran los resultados de las medidas de la constante dieléctrica y factor de pérdidas en función del porcentaje de agua de emulsiones w/o, con fase externa ácido oleico y SAE 40.

Se observa que la constante dieléctrica en las emulsiones de baja fase dispersa (15% de agua) es similar en los dos tipos de emulsiones preparadas. Esto debido a que su comportamiento está regido por la constante dieléctrica de su fase externa cuyos

valores son: $\epsilon'_{OLEICO} = 2.8$, $\epsilon'_{SAE40} = 2.6$ muy similares en ambos tipos de aceite.

En la Figura 4 se muestra que las constantes dieléctricas y los factores de pérdidas son mayores en las emulsiones w/o con fase externa ácido oleico; esto es debido a que el ácido oleico tiene en su estructura el grupo carboxilo que le da carácter polar a las moléculas lo que facilita que se orienten más fácilmente bajo la acción de un campo electromagnético y almacenen más energía.

Los factores de pérdidas a 2.45 GHz aumentan con el porcentaje de fase dispersa debido a la polaridad del agua. En la Figura 4 se observa que las emulsiones con fase continua ácido oleico presentan mayores pérdidas que las emulsiones con fase continua SAE40. Es decir absorben la energía de microondas en un mayor grado y por tanto se espera que se calienten más rápida y superficialmente al exponerlas a un campo electromagnético a estas frecuencias de microondas.

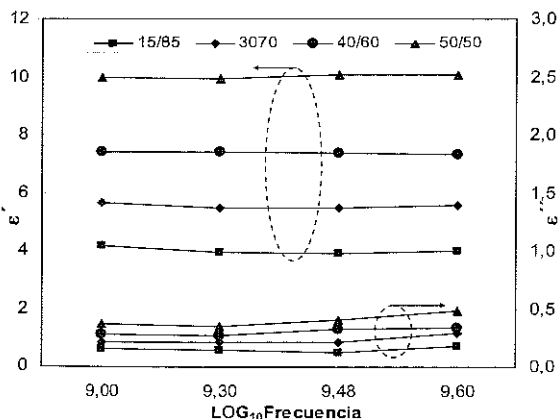


Figura 3. Variación de la permitividad relativa de emulsiones w/o con fase externa SAE40 vs logaritmo de la frecuencia.

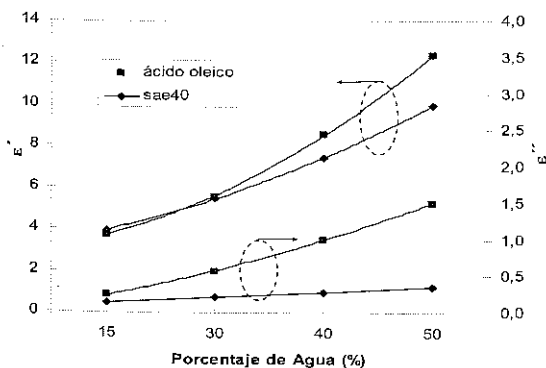


Figura 4. Permitividad relativa vs porcentaje de agua (f = 2.45 GHz)

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha realizado un estudio comparativo de propiedades dieléctricas de emulsiones w/o con dos tipos de fases continuas: aceite mineral y aceite vegetal. Se ha empleado la técnica de sonda coaxial en un rango de frecuencias de microondas de 1 a 4 GHz.

Se ha determinado que mediante la caracterización dieléctrica se puede calcular el porcentaje de agua presente en la emulsión, así como las variaciones que pueden presentarse en las propiedades medidas por la presencia de grupos polares en la composición química de la fase continua.

Así, se puede observar el mayor carácter polar del grupo carboxilo presente en los aceites vegetales, y el carácter apolar debido a la presencia del grupo hidrocarbonato (C-H) de los aceites minerales.

También se pudo concluir que las emulsiones w/o, con fase externa ácido oleico y SAE40 tienen una permitividad relativa invariantes en un rango de frecuencias de microondas de 1 a 4 GHz.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer al Instituto de Ingeniería de Alimentos de la Universidad Politécnica de Valencia, por su apoyo técnico.

ABSTRACT

In this work, a non-invasive measurement technique is presented, to characterize the dielectric properties of Water in Oil emulsions (W/O). It is for the first time reported a comparison of w/o emulsions prepared with with different continuous phases: oleic acid and mineral oil (SAE40). An open-ended coaxial probe is used to simultaneously determine the water percentage and the influence of the continuous phase chemical composition on the final emulsion dielectric properties. The results are of great interest because similar emulsions can be obtained in many industries during and after production processes, such us oil refineries, chemical plants, pharmaceutical plants, etc. The knowledge about the emulsions allows predicting their behaviour under the presence of an electromagnetic field, and can be used to design sensors or microwave applicators in industrial processes in which could be necessary to characterize or separate these W/O emulsions.

Keywords: *Microwaves, Open-ended Coaxial Probe, Emulsions, Dielectric Properties.*

BIBLIOGRAFIA

- [1] ALANEN, E.; LATHINEN, T. (1998). Variational formulation of open-ended coaxial line in contact with layered biological medium. *Trans. On Biomed. Eng.* 45, (10): 1241-1248.
- [2] BAKHTIARI, S. (1994). Analysis of radiation of an open-ended coaxial line into stratified dielectrics. *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* 42: 1261-1267.
- [3] BAKHTIARI, S.; QUADDOUMI, N. and GANCHEY, S. (1994). Microwave Noncontact Examination of disbond and thickness variation in stratified composite media. *IEEE Trans. On Microwave Theory Tech.* 42, (3): 389-395
- [4] BLACKHAM, D. and POLLARD, R.; (1997). An Improved technique for permittivity measurements using a coaxial probe. *Trans. On Instrum. And Meas.* 46, (5): 1093-1099.
- [5] CLAUSSE, M. and BECHER, P. (1983). *Encyclopedia of Emulsion Technology.* Marcel Dekker Ed.: New York.
- [6] FANG, C.S.; CHANG, B.K.; LAI, P.M. and KAILA, W. J. (1988). Microwave Demulsification. *Chemical Engineering Communications.* 73: 227-239.
- [7] FANG, C.S.; CHANG, B.K.; LAI, P.M. and CHANG, B.K.L. (1989). Oil Recovery and Waste Reduction by Microwave Radiation. *Environmental Progress.* 8, (4): 235-238.
- [8] METAXAS, A.C. and MEREDITH, R.J. (1993). *Industrial Microwave Heating;* Peter Peregrinus Ltd.:London
- [9] NYFORS, E. and VAINIKAINEN, P. (1989). *Industrial Microwave Sensors.* Ed. Artech House
- [10] OSEPCHUCK, J.M. (1975). In: *Proceedings of the IMPI Symposium, Canada,* 5-29.
- [11] PERL, J.P.; BUSSEY, H.E. and WASAN, D.T. (1985). Complex dielectric properties of macroemulsions using a calibrated microwave resonance dielectrometer *Journal of Colloid and Interface Sciencie.* 108, (2): 528-540.
- [12] PERL, J.P.; THOMAS, C.; WASAN, D.T. (1990). Complex dielectric properties of macroemulsions using microwave interferometric dielectrometer. *Journal of Colloid and Interface Sciencie.* 137, (2): 425 - 432.
- [13] VANKOUGHNETT, A. L. (1973). In: *Proceedings of the IMPI Symposium, Canada,* 17-38.