



Departamento de Comunicaciones

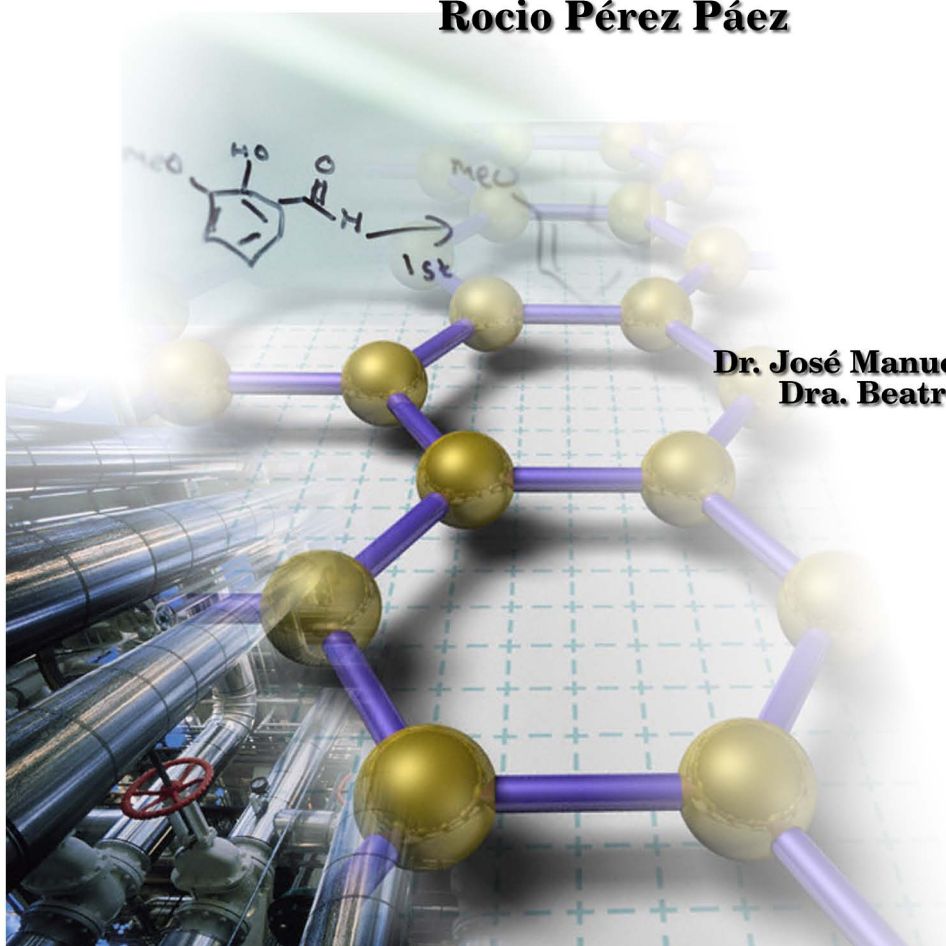
"Aplicación de Microondas en el Tratamiento de Emulsiones del Tipo Agua en Aceite (w/o) y Aceite en Agua(o/w)"

Tesis Doctoral:

Rocio Pérez Páez

Dirigida por:

**Dr. José Manuel Catalá Civera
Dra. Beatriz García Baños**



Valencia, 2009

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

DEPARTAMENTO DE COMUNICACIONES



*Aplicación de Microondas en el Tratamiento de
Emulsiones del Tipo Agua en Aceite (w/o) y
Aceite en Agua(o/w)*

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Rocio Pérez Páez

Dirigida por:

Dr. José Manuel Catalá Civera

Dra. Beatriz García Baños

Valencia, 2009

Resumen

Las emulsiones del tipo agua en aceite (w/o) y aceite en agua (o/w) están compuestas por una mezcla de aceite, agua, lodo y otros agentes. Se pueden encontrar en el proceso y/o en los vertidos de diferentes tipos de industrias, tales como refinerías de petróleo, plantas procesadoras de aceite de consumo, industrias farmacéuticas, industrias de alimentos, etc.

El calentamiento de un material a una frecuencia de microondas depende de la frecuencia de la onda electromagnética y de las propiedades dieléctricas, así como de la acumulación de energía interna que va ligada a 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.

El objetivo general de esta tesis es proponer métodos alternativos basados en la tecnología de microondas para monitorizar, caracterizar y/o separar emulsiones.

Para ello, en primer lugar, se ha determinado el estado de arte, y se han expuesto una serie de conceptos teóricos. A continuación se determinaron los protocolos de preparación de emulsiones prototipo en el laboratorio, empleando dos fases distintas (ácido oleico y aceite mineral SAE 40), de composición similar a las encontradas en la industria.

Paralelamente se ha ido seleccionando, montando y calibrando un sistema de medida de propiedades dieléctricas en un rango de frecuencias de 1 a 4 GHz (rango cercano a la frecuencia estándar de calentamiento $f = 2.45$ GHz) y de esta manera se ha obtenido un amplio espectro de información del comportamiento dieléctrico de las emulsiones, que servirán para diseñar en una fase posterior aplicadores de microondas.

En base a este estudio preliminar se planteó una experiencia piloto con emulsiones reales presentes en el proceso de extracción de aceite de palma africana, con el fin de determinar el efecto de las microondas en la separación y en la calidad del aceite recuperado.

Abstract

The water-in-oil (w/o) and oil-in-water (o/w) emulsions are composed of a mixture of oil, water, mud and other agents. We can find them in the process and/or in the spills of different kinds of industries, such as petroleum refinery, processing plants of oil consumption, pharmaceutical industries, food industries, etc.

The warming of a material at a microwave frequency depends on the electromagnetic wave frequency and on the dielectrical properties, as well as the internal energy accumulation attached to the penetration field inside the material. This way, the precise knowledge of dielectrical materials properties is essential to know its behaviour under the influence of an electromagnetic field.

The general aim of this thesis is to propose alternative methods based on microwave technology to monitor, characterize and/or separate emulsions.

That's why, we have determined, firstly, the state of the art and we have exposed a serial of theoretical concepts. Secondly, we have determined the preparation protocols of prototype emulsions in the laboratory, using two different phases (oleic acid and mineral oil SAE 40), which composition is similar to those that we can find in the industry.

Simultaneously, we have chosen, set up and calibrated a measurement system with dielectrical properties in a frequency range of 1 to 4 GHz (range near the frequency $f=2.45$ GHz). This way we have obtained a large information spectrum about dielectric emulsions behaviour, which will be useful to design microwaves applicators in a subsequent phase.

In this preliminary study, we raised a pilot experience with real emulsions present in the extraction process of African oil palm, with the purpose to determine the effect of microwaves in the separation and in the quality of recovered oil.

Resum

Les emulsions del tipus aigua en oli (w/o) i oli en aigua (o/w) estan compostes per una mescla d'oli, aigua, fang i altres agents. Es poden trobar en el procés i/o en els abocaments de diferents tipus d'indústries, com ara refineries de petroli, plantes processadores d'oli de consum, indústries farmacèutiques, indústries d'aliments, etc.

El calfament d'un material a una freqüència de microones depén de la freqüència de l'ona electromagnètica i de les propietats dielèctriques, així com de l'acumulació d'energia interna que va lligada a la profunditat de penetració del camp dins del material. D'esta manera, el coneixement precís de les propietats dielèctriques dels materials és fonamental per a conèixer el seu comportament baix la influència d'un camp electromagnètic.

L'objectiu general d'esta tesi és proposar mètodes alternatius basats en la tecnologia de microones per a monitoritzar, caracteritzar i/o separar emulsions.

Per a això, en primer lloc, s'ha determinat l'estat d'art, i s'han exposat una sèrie de conceptes teòrics. A continuació es van determinar els protocols de preparació d'emulsions prototip en el laboratori, emprant dos fases distintes (àcid oleic i oli mineral SAE 40), de composició semblant a les trobades en la indústria.

Paral·lelament s'ha anat seleccionant, muntant i calibrant un sistema de mesura de propietats dielèctriques en un rang de freqüències d'1 a 4 GHz (rang pròxim a la freqüència estàndard de calfament $f = 2.45$ GHz) i d'esta manera s'ha obtingut un ampli espectre d'informació del comportament dielèctric de les emulsions, que serviran per a dissenyar en una fase posterior aplicadors de microones.

En base en este estudi preliminar es va plantejar una experiència pilot amb emulsions reals presents en el procés d'extracció d'oli de palma africana, a fi de determinar l'efecte de les microones en la separació i en la qualitat de l'oli recuperat.

A Dios por todo lo que me ha dado.

*A mis Padres Alicia y Fernando, que empezaron conmigo esta etapa, pero no estarán para ver su final.
Pero nunca he dejado de sentirlos a mi lado.*

A mi esposo Luis Felipe y a mi pequeño hijo Mateo que son la fuerza que me ha permitido terminar, y que a pesar de la distancia, han sabido estar y esperar.

A mi hermana Nury por su cariño y apoyo incondicional durante todos estos años. A mi cuñado Armando, a mis sobrinas Mónica y Maria Paula y a mi hermano Amilcar.

Agradecimientos

Es difícil tratar de escribir en unas breves líneas el profundo sentimiento de gratitud que me invade al recordar todas las personas cuyo apoyo y ayuda han sido fundamentales durante todos estos años, para poder culminar este trabajo. Especialmente:

A Elías de los Reyes por su apoyo incondicional y consejos durante todos estos años, y ante todo por confiar en que podía llegar al final. Mil gracias.

A Fernando Niño, por su apoyo desde el inicio hasta el final de este proceso, por su confianza, sus consejos y sobre todo por su amistad. Gracias por estar siempre a mi lado en los buenos y malos momentos.

A Francisco Morant por su ayuda y confianza durante todo este proceso, especialmente en los momentos más difíciles, mil gracias.

A mi tutor José Manuel, por enseñarme sus conocimientos y por haberme encauzado en el mundo de las microondas. Gracias por apoyarme y tener paciencia conmigo para poder terminar a pesar de todo.

A mi tutora Beatriz, ¡gracias! por estar siempre a mi lado, por ayudarme y ante todo por ser junto a Ico y los pequeños mi familia en Valencia.

A Juan Vicente por sus sabios consejos, por su apoyo y por sus palabras de aliento cuando más lo necesitaba. Mil gracias.

A Edgar F. por su apoyo y amistad, por sus aportes a esta tesis, por siempre estar disponible a pesar de la distancia y sus ocupaciones.

A Maria José por su compañía y amistad durante todos estos años, por estar siempre a mi lado en los momentos más difíciles.

A Eva y a Pepe por estar a mi lado dándome ánimos y por siempre tener una sonrisa para mí.

A Johanna y Sayda por sus aportes en la parte experimental con la palma africana.

A Cristina por estar siempre dispuesta a escucharme, por ser mi amiga incondicional que siempre me hacía recordar que debía terminar a pesar que las fuerzas me fallaran.

A mis compañeros del laboratorio: Isidora, José Daniel, Pedro, Mohamed y los que ya no están Jaipy, Dany, Miguel, por darme ánimos a lo largo de estos años.

A mis amigos Angela, Fátima, Olga, Gabriel, Clara, Tatiana, Tito, Juliana, Iván, Dario, Ana con los que he tenido el privilegio de compartir durante estos años. ¡Gracias! por estar siempre a mi lado.

A mi suegra Evelia por cuidar de mi hijo en mi ausencia. ¡Mil gracias!

A mi familia en Colombia por apoyarme y darme ánimos durante todos estos años, por estar a mi lado incondicionalmente.

Y finalmente un agradecimiento muy especial a las dos personas que han sentido más mi ausencia durante este tiempo, a mi esposo Luis Felipe y a mi pequeño Mateo.

También quiero manifestar mis agradecimientos a las instituciones que han estado presentes a lo largo de estos años.

A la Univesidad Santo Tomás (seccional Bucaramanga), por la comisión de estudios que me fue concedida para llevar a cabo mis estudios de doctorado.

Al Laboratorio de Tecnología de Alimentos (UPV) por su apoyo con el préstamo de equipos para la preparación de las emulsiones.

Al Vicerrectorado de Acción Internacional de la Universidad Politécnica de Valencia, por su apoyo incondicional durante todos estos años. Mil gracias.

ÍNDICE

Pág.

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1. Bibliografía	11
Capítulo 2. ANTECEDENTES	19
2.1. Bibliografía	28
Capítulo 3. SISTEMAS DISPERSOS	31
3.1. Conceptos Generales	31
3.2. Estabilidad de los Coloides	33
3.3. Potencial Zeta	35
3.4. Generalidades de las emulsiones	37
3.5. Composición de una emulsión	42
3.6. Tipos de Emulsiones	43
3.7. Formulación Físico-Química	48
3.8. Formación y Preparación de emulsiones.....	49
3.9. Tensoactivos y Surfactantes.....	51
3.9.1. Clasificación de los Tensoactivos.....	52
3.9.2. Propiedades Físicas de los Tensoactivos	54
3.9.3. Eficiencia de un Tensoactivo en la estabilidad de una emulsión.....	56
3.9.4. Hydrophile-Lipophile Balance (HLB).....	59
3.10. Estabilidad y Factores de ruptura de las emulsiones.....	61
3.10.1. Sedimentación.....	64
3.10.2. Floculación	65
3.10.3. Coalescencia	65
3.11. Técnicas de ruptura de Emulsiones.....	66
3.12. Aplicaciones de las Emulsiones	68
3.13. Bibliografía	75

Capítulo 4. PROPIEDADES DIELECTRICAS	79
4.1. Introducción	79
4.2. Polarización y permitividad compleja.....	80
4.3. Factor de propagación y profundidad de penetración	84
4.4. Efecto de la frecuencia en las propiedades dieléctricas	88
4.5. Técnicas de medidas de propiedades dieléctricas	91
4.5.1. Placas paralelas	93
4.5.2. Líneas de transmisión	94
4.5.3. Sonda Coaxial	95
4.5.4. Cavidades Resonantes	97
4.5.4. Técnica de espacio libre.....	99
4.6. Constante dieléctrica de las emulsiones.....	102
4.7. Conductividad de las emulsiones	106
4.8. Calentamiento por microondas	109
4.9. Bibliografía	115
Capítulo 5. MATERIALES Y MÉTODOS	123
5.1. Preparación de Emulsiones	123
5.1.1. Materiales	123
5.1.2. Equipos	124
5.1.3. Protocolo de preparación emulsiones agua en aceite (W/O)	126
5.2. Medidas de Propiedades Dieléctricas	131
5.2.1. Materiales	131
5.2.2. Equipos	132
5.2.3. Protocolo de medida de las propiedades dieléctricas.....	135
5.3. Microscopía Electrónica de Barrido	137
5.3.1. Materiales	137
5.3.2. Equipos	137
5.3.3. Protocolo para la toma de micrografías	138
5.4. Medida de Conductividad	140
5.4.1. Materiales	140
5.4.2. Equipos	140
5.4.3. Protocolo de medida de conductividad.....	141
5.5. Bibliografía	143

Capítulo 6. RESULTADOS CARACTERIZACIÓN DIELECTRICA DE EMULSIONES PROTOTIPO W/0 145

6.1. Gráficas de permitividad vs frecuencia 145
6.2. Diagramas Cole- Cole a diferentes frecuencias 149
6.3. Gráficas de permitividad vs porcentaje de agua..... 154
6.4. Gráfica de la profundidad de penetración vs porcentaje de agua..... 159
6.5. Propiedades físico-químicas..... 165
6.6. Micrografías mediante la técnica de Microscopia electrónica de barrido a bajas temperaturas (CRYOSEM) 169
 6.6.1. Emulsiones de agua en aceite mineral (SAE40) 170
 6.6.2. Emulsiones de agua en aceite vegetal (ácido oleico)..... 172
6.7. Propiedades físico-químicas..... 175

Capítulo 7. APLICACIONES INDUSTRIALES..... 177

Aplicación de Microondas a emulsiones aceite - agua - lodos provenientes del proceso de extracción de aceite de Palma

7.1. Introducción 177
7.2. Conceptos Teóricos..... 180
 7.2.1. Generalidades del Aceite crudo de palma..... 180
 7.2.2. Proceso de extracción de aceite de palma..... 182
 7.2.3. Fundamentos de sedimentación por gravedad 183
7.3. Materiales y Métodos..... 188
 7.3.1. Reconocimiento del proceso 188
 7.3.2. Primera fase experimental 189
 7.3.3. Segunda fase experimental 193
 7.3.4. Tercera fase experimental 198
7.4. Resultados y Discusión 201
 7.4.1. Resultados primera fase 201
 7.4.2. Resultados segunda fase 201
 7.4.3. Resultados tercera fase 213
7.5. Conclusiones 217
7.6. Bibliografía 219

Capítulo 8. CONCLUSIONES Y LINEAS FUTURAS	221
ANEXOS	229
Anexo A. Descripción de las etapas del Proceso de Extracción de Aceite Crudo de Palma y del Aceite de Palmiste.....	229
Anexo B. Registro Fotográfico – Corrientes de Proceso Estudiadas	236
Publicaciones y Congresos	241
Símbolos	245

ÍNDICE DE FIGURAS

Pág.

Capítulo 3. SISTEMAS DISPERSOS

Fig. 3.1 La Doble Capa y el Potencial Zeta.....	36
Fig. 3.2 Molécula de agua con los dipolos correspondientes y su momento dipolar.....	39
Fig. 3.3 Fijación de tensoactivos a la interfase agua-aceite. I. Partícula de agua en aceite. II. Partícula de aceite en agua.....	40
Fig. 3.4 Estearato de Sodio.....	41
Fig. 3.5 Componentes de una Emulsión.....	42
Fig. 3.6 Tipos de Emulsiones.....	44
Fig. 3.7 Representación esquemática de una emulsión con fase dispersa aceite, muy empaquetada (gotitas esféricas uniformes $\phi \cong 74$).....	47
Fig. 3.8 a) Representación esquemática de una emulsión con fase dispersa aceite de gotitas no uniformes. b) Una emulsión con fase dispersa aceite muy empaquetada de gotitas poliédricas (muy inestables).....	48
Fig. 3.9 Clasificación de Tensoactivos.....	53
Fig. 3.10 Ejemplos de mecanismos que contribuyen a la inestabilidad de las Emulsiones del tipo W/O.....	63
Fig. 3.11 Ejemplos de Emulsiones.....	69

Capítulo 4. PROPIEDADES DIELECTRICAS

Fig. 4.1 Momento dipolar (P) adquirido por el alineamiento de los dipolos en un material ante la presencia de un campo eléctrico externo.....	81
Fig. 4.2 Propagación de una onda electromagnética en dirección el eje z	85

Fig. 4.3 Profundidad de Penetración en un material ($f=2.45$ GHz)	87
Fig. 4.4 Representación cuantitativa de la parte real e imaginaria de la permitividad en función de la frecuencia, en la que se muestran los efectos de los distintos mecanismos de polarización	89
Fig. 4.5 Respuesta típica de un material polar. Representación cualitativa de la ecuación de Debye y diagrama Cole-Cole	90
Fig. 4.6 Técnica de medida de placas paralelas.....	93
Fig. 4.7 Técnica de medida de líneas de transmisión	94
Fig. 4.8 Técnica de medida de sonda coaxial	97
Fig. 4.9 Técnica de medida de cavidades resonantes	98
Fig. 4.10 Técnicas de medida de espacio libre	99

Capítulo 5. MATERIALES Y METODOS

Fig. 5.1 Agitador Ultraturrax DI25 y vástago de dispersión	124
Fig. 5.2 Principio de operación en el equipo de emulsificación.....	125
Fig. 5.3 Diagrama de flujo para la preparación de las emulsiones W/O	127
Fig. 5.4 Preparación emulsiones W/O con fase continua SAE 40	129
Fig. 5.5 Preparación emulsiones W/O con fase externa ácido oleico (1).....	130
Fig. 5.6 Preparación emulsiones W/O con fase externa ácido oleico (2).....	131
Fig. 5.7 Diagrama de bloques del analizador de redes	132
Fig. 5.8 (a) Sonda coaxial HP 85070A[3], (b) Sonda coaxial abierta en un extremo y en contacto con un material	134
Fig. 5.9 Sistema de medida de propiedades dieléctricas	136

Fig. 5.10 Sistema de medida de propiedades dieléctricas: a) Analizador de redes vectoriales (ZVRE Rodhe & Schwarz) y sonda coaxial con una emulsión W/O b) Sonda coaxial (HP 85070B).....	137
Fig. 5.11 Complemento del Microscopio Electrónico de Barrido para Cryo-SEM.....	139
Fig. 5.12 Sistema de toma de micrografías: a) Cryostage cryo-Trans CT-1λ 500C de Oxford Instruments b) Microscopio electrónico de barrido (Cryo-Sem) JEOL JSM5410.....	140
Fig. 5.13 (a) Conductímetro marca CONSORT modelo C830 y (b) Electrodo de conductividad SK20B.....	141
Fig. 5.14 Diagrama de flujo para la medida de la conductividad de las emulsiones W/O	142

Capítulo 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Fig. 6.1 Variación de la permitividad compleja de emulsiones W/O con fase externa ácido oleico vs frecuencia.....	147
Fig. 6.2 Variación de la permitividad compleja de emulsiones W/O con fase externa SAE 40 vs frecuencia.....	148
Fig. 6.3 Diagrama Cole-Cole de emulsiones W/O ($f = 1$ GHz).....	150
Fig. 6.4 Diagrama Cole-Cole de emulsiones W/O ($f = 2$ GHz).....	151
Fig. 6.5 Diagrama Cole-Cole de emulsiones W/O ($f = 3$ GHz).....	152
Fig. 6.6 Diagrama Cole-Cole de emulsiones W/O ($f = 4$ GHz).....	153
Fig. 6.7 Constante dieléctrica de emulsiones W/O vs porcentaje de agua ($f = 2.45$ GHz).....	155
Fig. 6.8 Variación de la tangente de pérdidas de emulsiones W/O con el porcentaje de agua ($f = 2.45$ GHz).....	156

Fig. 6.9 Permittividad compleja de las emulsiones agua –SAE40 vs porcentaje de agua ($f= 2.45$ GHz)	157
Fig. 6.10 Permittividad compleja de las emulsiones agua –ácido oleico vs porcentaje de agua ($f= 2.45$ GHz).....	159
Fig. 6.11 Potencia vs distancia de penetración de emulsiones con fase externa SAE40 ($f=2.45$ GHz).....	160
Fig. 6.11 Potencia vs distancia de penetración de emulsiones con fase externa SAE40 ($f=2.45$ GHz)	160
Fig. 6.12 Potencia vs distancia de penetración de emulsiones con fase externa ácido oleico ($f= 2.45$ GHz)	161
Fig. 6.13 Profundidad de penetración vs porcentaje de agua ($f= 2.45$ GHz).....	162
Fig. 6.14 Distribución de la potencia de microondas en una tubería de 20 cm (15W/850 fase externa SAE 40).....	163
Fig. 6.15 Distribución de la potencia de microondas en una tubería de 20 cm (15W/850 fase externa ácido oleico)	164
Fig. 6.16 Emulsión W/O con 15% de agua por volumen.....	170
Fig. 6.17 Emulsión W/O con 30% de agua por volumen	170
Fig. 6.17 Emulsión W/O con 30% de agua por volumen	170
Fig. 6.18 Emulsión W/O con 40% de agua por volumen.....	171
Fig. 6.19 Emulsión W/O con 50% de agua por volumen.....	171
Fig. 6.20 Emulsión W/O con 15% de agua en volumen.....	173
Fig. 6.21 Emulsión W/O con 40% de agua en volumen.....	173
Fig. 6.22 Emulsión W/O con 50% de agua en volumen.....	174

Capítulo 7. APLICACIONES INDUSTRIALES

Fig. 7.1 Cultivos de Palma Africana (a) y su fruto (b)	180
Fig. 7.2 Zonas Palmeras de Colombia	181
Fig. 7.3 Diagrama de flujo del proceso de extracción de aceite de palma	183
Fig. 7.4 Esquema de zonas de sedimentación correspondientes a las gráficas de tiempo de sedimentación vs altura de líquido claro en la interfase	185
Fig. 7.5 Proceso de extracción de aceite de palma y las corrientes seleccionadas para ser estudiadas	189
Fig. 7.6 Montaje para las pruebas de sedimentación	191
Fig. 7.7 Representación general del cálculo de la composición volumétrica	192
Fig. 7.8 Esquema de preparación de las diluciones de la corriente de licor de prensa	195
Fig. 7.9 Esquema de la parte experimental	200
Fig. 7.10 Comportamiento de la relación de dilución experimental vs relación de dilución calculada	202
Fig. 7.11 Perfiles de velocidad para licor de prensa ($\lambda = 2.5$) y recuperados de centrífuga	207
Fig. 7.12 Perfil de eficiencia de sedimentación de LP con y sin tratamiento con microondas para $\lambda=1.5$ y $\lambda=2.5$ ($t_{exp MW} = 30$ s)	208
Fig. 7.13 Perfil de eficiencia de sedimentación de RC y muestra sin tratamiento con MW ($t_{exp MW} = 20$ s)	210
Fig. 7.14 Comportamiento de la Eficiencia de Sedimentación respecto a los tiempos de exposición a) para RC, b) para LP con $\lambda=2.5$	212

ANEXOS

Fig. B.1 Ubicación Planta de Beneficio Palmas Oleaginosas Bucarelia S.A.	236
Fig. B.2 Punto de muestreo para condensados de esterilización	237
Fig. B.3 Punto de muestreo para descargas del ciclón desarenador	237
Fig. B.4 Punto de muestreo para entrada a florentinos.....	237
Fig. B.5 Punto de muestreo para salida de efluentes hacia lagunas	238
Fig. B.6 Punto de muestreo para licor de prensa sin dilución	238
Fig. B.7 Punto de muestreo para recuperados de centrifuga	239

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS



Capítulo 1.

Introducción y Objetivos

En los últimos 30 años han sido desarrollados interesantes descubrimientos en la aplicación de sistemas dispersos de fases no miscibles: agua en aceite o aceite en agua, que se conocen con el nombre de emulsiones [1, 2]. Se puede mencionar un amplio rango de productos e industrias en las cuales se producen emulsiones como por ejemplo, en la industria de alimentos, detergentes, industria farmacéutica, cosméticos, pesticidas, industria petrolera y plantas procesadoras de aceite de consumo entre otras.

Algunas de estas emulsiones están formadas por una mezcla de aceite, agua, lodo y otros agentes, dependiendo básicamente de la composición del aceite y del tipo de industria que los produzca [1].

En algunos casos es necesario producir emulsiones con una larga estabilidad y en otros con una estabilidad controlada, ésta última se requiere por ejemplo en emulsiones asfálticas donde es esencial que haya una estabilidad inicial y posteriormente se separe. También se presentan muchas situaciones en las que se producen emulsiones de forma natural y no pueden ser evitadas y es necesario romperlas para separar sus dos fases, como en el caso de procesos de producción y extracción de crudo [3-5] .

Los depósitos de crudo se encuentran en pozos que contienen tanto agua como aceite y generalmente el agua contiene sales disueltas formando salmueras. Si esta mezcla de aceite y agua pasa a través de una válvula parcialmente abierta o choca, pueden formarse emulsiones estables, generalmente del tipo agua en aceite [3-5].

Las emulsiones más comunes en la industria del petróleo son del tipo agua en aceite con baja relación de fase interna, con un porcentaje de agua entre un 5% y 30%. Las emulsiones del tipo aceite en agua son menos frecuentes y comúnmente son conocidas como emulsiones inversas [3, 5, 6].

Así como también, por ejemplo en el proceso de extracción de aceite de palma ocurre la formación de emulsiones aceite-agua (O/W), las cuales están presentes en las corrientes del proceso y son separadas mediante operaciones de clarificación, centrifugación y decantación que consumen un tiempo considerable del proceso para recuperar el aceite [7, 8].

En muchos otros casos se producen emulsiones en forma espontánea como se mencionó anteriormente y no pueden ser evitadas, y es necesario separar las fases para cumplir con las reglamentaciones medioambientales antes de depositarlas en los sistemas de alcantarillado y/o incorporarlas nuevamente en las diferentes etapas de los procesos industriales [9, 10].

Los métodos tradicionales para separar emulsiones O/W, ó W/O incluyen la aplicación de calentamiento, ruptura microbiana, centrifugación y adición química, muchos de los cuales no recuperan parte del producto

comercial, sino solo proveen de separaciones parciales dejando grandes cantidades de producto [1, 6].

Los calentamientos convencionales tienen problemas por la lenta transferencia de calor entre los lodos densos, acumulación de metales pesados de residuos sólidos en superficies de transferencia de calor y pérdida de volátiles. Los desemulsificantes químicos como por ejemplo las poliamidas, están sujetos a regulaciones de descarga en alcantarillados.

Una de las tecnologías exploradas científicamente en el procesamiento de emulsiones son las *microondas* cuyos resultados presentan una alternativa de separación efectiva, con tecnología limpia y libre de químicos ó calentamiento convencional. Las investigaciones realizadas en el campo de la separación de emulsiones usando microondas han demostrado que se puede obtener una mejor recuperación de aceite empleando microondas, comparada con otros tratamientos que combinan temperatura y fuerzas centrífugas [4, 6, 9-19]

En el año 1946, el doctor Percy Spencer ingeniero de la compañía Raytheon, descubrió accidentalmente la energía de microondas mientras se encontraba realizando unas pruebas en el laboratorio. Posteriormente las investigaciones mostraron que la radiación de microondas puede ser usada como medio eficiente y rápido para convertir energía eléctrica en calor.

Las investigaciones en aplicaciones industriales comenzaron en la década de los ´50 y continúan hasta el presente [20]. Las microondas han encontrado diversas aplicaciones que abarcan muchos campos, desde el

radar [21-23], radiometría [24, 25], aplicaciones médicas [26-28], desinfección de suelos[29], vulcanizado de caucho [30, 31] y tratamiento de alimentos [32-35] entre otras.

Las microondas son una forma de radiación electromagnética en la banda de 300 MHz a 300 GHz, por lo que se encuentra dentro del espectro electromagnético entre los rayos infrarrojos y la radiofrecuencia. Presenta un comportamiento similar al de la luz visible, por tanto, pueden sufrir los fenómenos de reflexión, refracción y absorción.

El calentamiento originado en los materiales al ser expuestos a un campo eléctrico a frecuencias de microondas se debe a la disipación de parte de la energía del campo electromagnético aplicado en energía térmica. Se presenta un mecanismo molecular que se puede describir como un fenómeno de fricción en el cual la rotación de los dipolos es impedida por restricciones intermoleculares, resultando una histéresis entre campo aplicado y polarización que da como resultado un calentamiento del material [20, 36]. Para entender el mecanismo de calentamiento de los materiales, es fundamental contemplar la interacción entre la energía microondas y las propiedades características de la materia.[20, 36].

Por tanto el calentamiento de un material a una frecuencia de microondas depende de: la frecuencia de la onda electromagnética y de las propiedades dieléctricas, así como también 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 esencial para conocer su comportamiento bajo la influencia de un campo electromagnético.

Así se plantea el primer objetivo fundamental de la tesis, la caracterización de las propiedades dieléctricas de emulsiones prototipo preparadas en el laboratorio, de composiciones químicas similares a las encontradas en diferentes procesos industriales, para así obtener un amplio espectro de información que sirva para conocer el efecto de las microondas en las emulsiones.

Basándonos en esta información se propone el segundo objetivo fundamental de la tesis, como es comprobar la viabilidad de utilizar las microondas como técnica alternativa de separación del aceite-agua presente en las emulsiones. Para ello se estudió el efecto de las microondas en emulsiones obtenidas en un proceso industrial real como es la extracción de aceite de palma.

La medida de estas propiedades dieléctricas complejas (parte real ó constante dieléctrica y parte imaginaria ó factor de pérdidas) requiere técnicas especializadas. Elegir la mejor técnica para una aplicación dada no siempre es fácil, ya que depende de muchos factores, como son: el margen de frecuencias de interés, el valor esperado, la precisión de medida requerida, las propiedades estructurales del material, la forma del material (líquido, sólido, en forma de polvo, lámina, etc), restricciones en el tamaño de la muestra, destructivo o no destructivo, con contacto o sin él, temperatura, costo, etc. [37].

Robert y Von Hippel [38, 39] desarrollaron desde los años 40 técnicas de medidas basadas en líneas cortocircuitadas y detectores cuadráticos que aun en la actualidad siguen estando en uso. Sin embargo la aparición de los Analizadores Automáticos de Redes (ANA) permite obtener en un amplio margen de frecuencias y de forma simultánea el juego de medidas que suministra la información necesaria para hacer esta caracterización electromagnética. Debido a esto, las técnicas de medidas de las propiedades dieléctricas que se emplean actualmente están basadas en este instrumento. [40-43].

Según la bibliografía hay varias técnicas para medir las propiedades dieléctricas de los diferentes tipos de materiales, y se pueden clasificar según los principios en que se basan [37, 43-46]. Los principales grupos en los que se dividen son los siguientes: Placas paralelas, sonda coaxial, líneas de transmisión, cavidades resonantes y técnicas de espacio libre.

La técnica de placas paralelas consiste en intercalar una lámina delgada de material (sólido o líquido) entre dos electrodos construyendo de esta forma un condensador. La constante dieléctrica se determina a partir de la medida de la capacitancia y el factor de pérdidas a partir de la medida del factor de disipación [47].

La técnica de sonda coaxial se basa en el cálculo de las propiedades dieléctricas a partir de la fase y amplitud de la señal reflejada por la parte abierta de la línea coaxial cuando entra en contacto con la muestra a medir [46, 48, 49].

Cuando se quieran realizar medidas de propiedades dieléctricas de materiales que tengan bajas pérdidas dieléctricas y a una sola frecuencia de trabajo la técnica mas adecuado es el de cavidad resonante [50]. En esta técnica la muestra se introduce en el interior de la cavidad y las propiedades dieléctricas se determinan a partir de la desviación en la frecuencia de resonancia y el cambio en el factor de calidad Q de la cavidad, haciendo uso de aproximaciones perturbacionales [51, 52].

En la técnica de línea de transmisión se debe preparar cuidadosamente la muestra para ser introducida en la línea (coaxial o guía), pues los posibles huecos de aire entre la muestra y la línea pueden reducir la precisión de los resultados. Esta técnica permite realizar medidas en configuración de reflexión [54] ó de configuración de reflexión y transmisión simultanea [43].

Las técnicas de espacio libre utilizan antenas para enfocar la energía de microondas hacia el material a estudiar, sin que se necesite ningún accesorio. Estas técnicas son más apropiadas para muestras grandes, planas y delgadas que no pueden ser fácilmente situadas.

Con el propósito de lograr los objetivos fundamentales de la tesis, se han estructurado una serie de capítulos cuyo contenido se resume brevemente a continuación.

En el segundo capítulo se presenta una revisión bibliográfica de estudios realizados de aplicaciones de microondas a diferentes emulsiones

del tipo agua en aceite (W/O) y aceite en agua, bien sea para caracterizarlas o separarlas a nivel de laboratorio ó en diferentes procesos industriales.

En el tercer capítulo se describe toda la teoría que involucra a los sistemas dispersos. Además se definirán las emulsiones y sus principales tipos de emulsiones, y los principios para su formación y técnicas tradicionales para su separación, así como también se hablará de sus aplicaciones en los diferentes tipos de industrias.

En el cuarto capítulo se definen las propiedades dieléctricas de la materia. Asimismo se describen las diferentes técnicas de medida de las propiedades dieléctricas, con sus ventajas e inconvenientes. Así como también se hace un apartado para los diferentes modelos que permiten calcular las propiedades dieléctricas de las emulsiones y su conductividad

Después de los capítulos de teoría de los sistemas dispersos y las propiedades dieléctricas, comienza la etapa de la tesis dedicada a la parte experimental. El capítulo quinto contiene los materiales empleados, descripción de equipos y protocolos usados para la preparación a escala de laboratorio de emulsiones prototipo agua en aceite (W/O). También se detalla el procedimiento para realizar la medida de las propiedades dieléctricas y el protocolo para la toma de las micrografías, además de los pasos para la medida de la conductividad.

En el capítulo sexto se presentan los resultados obtenidos de las medidas de las propiedades dieléctricas de las emulsiones W/O en un rango de frecuencias de microondas de 1 a 4 GHz. Así como también se muestran

e interpretan las micrografías de las emulsiones W/O y los resultados de las medidas de conductividad.

En el capítulo séptimo se describe el proceso de extracción de aceite de la palma africana y se plantea determinar el efecto de las microondas en la separación y en la calidad del aceite obtenido de emulsiones aceite-agua-lodo provenientes del proceso de extracción de aceite crudo de palma.

En el capítulo octavo se escriben las conclusiones generales de la tesis y se plantearán las líneas futuras que se derivan de este estudio.

Cabe mencionar adicionalmente de lo ya expuesto anteriormente, que con la culminación de esta tesis, se cumple uno de los objetivos fundamentales de los convenios de Cooperación entre la Universidad Politécnica de Valencia y Colombia, los cuales estaban enfocados en la formación de expertos para contribuir a la optimización de los recursos y procesos de las industrias, a la generación del conocimiento y en general al mejoramiento del bienestar y calidad de vida de la sociedad en Colombia.

Este trabajo servirá de base para la consolidación del área de telecomunicaciones, específicamente en el campo de las aplicaciones industriales de microondas, tecnología que es desarrollada por el Grupo de Electromagnetismo Aplicado del Instituto de Aplicaciones de las Tecnologías de la Información y de las Comunicaciones Avanzadas (ITACA) donde se ha realizado esta tesis; y será el soporte de nuevas líneas de investigación no existentes en Colombia, que permitirá consolidar redes científicas que servirán para realizar investigaciones conjuntas y de esta

forma lograr la transferencia y adaptación de la tecnología a las necesidades del país (Colombia).

Como planteaba hace unos años Robert K. Merton[55], el padre de la sociología de la ciencia en el denominado *Efecto Mateo*, “es importante generar una masa crítica de científicos y elementos operativos imprescindibles para el inicio de una exponencial de consecuencias”.

Así pues, que esta tesis sea el final de una etapa formativa pero el comienzo de otra etapa de aportaciones para la construcción de la sociedad del conocimiento en Colombia.

1.1. Bibliografía

- [1] M. Clause and P. Becher, *Encyclopedia of Emulsion Technology*. New York: Marcel Dekker Ltd., 1985.
- [2] M. T. Toral, *Fisicoquímica de Superficies y Sistemas Dispersos*: Ed. URMO, 1985.
- [3] S. Kokal and S. Aramco, "Crude oil emulsions: A state of the art review," in *Society of Petroleum Engineers SPE 77497 paper presented at the Annual Technical Conference and Exhibition held Texas*, 2002, pp. 1-11.
- [4] C. Vega and M. Delgado, "Treatment of waste-water/oil emulsions usign microwave radiation," in *Society of Petroleum Engineers SPE 74167 paper presented at the Conference on Health Safety and Enviromental in Oil and Gas Exploration and Production held in Kulua Lumpur-Malasya* 2002, pp. 1-12.
- [5] L. L. Schramm, *Emulsions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. Washington D.C.: American Chemistry Society, 1992.
- [6] P. Rajinder, "Techniques for measuring the composition (oil and water content) of emulsions - a state of the art review," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 84, pp. 141-193, 1994.
- [7] O. Díaz, E. F. Castillo, and E. Yañez, "Estudio del nivel de dilución apropiado del licor de prensa en el proceso de extracción de aceite de palma, apoyado en el diseño y evaluación de un sistema de control automático," in *Facultad de Fisicoquímicas Bucaramanga*: Universidad Industrial de Santander, 2005.
- [8] Fedepalma, *Estadísticas de la Palma de Aceite en Colombia (Anuario)* 2006

- [9] C. S. Fang, B. K. L. Chang, and P. M. C. Lai, "Microwave demulsification," *Chem. Eng. Comm.*, vol. 73, pp. 227-239, 1988.
- [10] C. S. Fang and P. M. C. Lai, "Microwave heating and separation of water in oil emulsions," *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, vol. 30 No.1, pp. 46-57, 1995.
- [11] C. C. Chieh and C. Y. Ching, "Demulsification of w/o emulsions by microwave radiation," *Separation Science and Technology*, vol. 37 No.15, pp. 3407-3420, 2002.
- [12] W. J. Klaila, "Method and apparatus for controlling fluency of high viscosity hydrocarbon fluids " U.S: 4067683, 1978.
- [13] T. Owens, "Application of microwave radiation in a centrifuge for the separation of emulsions and dispersions," US: 5911885, 1999.
- [14] P. Rajinder and M. Jacob, "Use of microwaves for demulsification of water in oil emulsions," *AOSTRA Journal of Research*, pp. 155-162, 1991.
- [15] K. W. Redford, "Continuous demulsification of emulsions using microwaves," Master of Science. University of Alberta, 1993.
- [16] H. Shang, C. E. Snape, S. W. Kingman, and J. P. Robinson, "Treatment of oil contaminated drill cuttings by microwave heating in a high power single mode cavity," *Ing. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, pp. 6837-6844, 2005.
- [17] N. O. Wolf, "Use of microwave radiation in separating emulsions and dispersions of hydrocarbons and water " U.S: 4582629, 1986.
- [18] L. Xia, G. Cao, S. Lu, Q. Liu, and S. Tong, "Demulsification of solids stabilized emulsions under microwave radiation," *Journal of Macromolecular Science. Part A: Pure and Applied Chemistry*, vol. 43, pp. 71-81, 2006.

- [19] L. Xia and G. C. Lu, "Demulsification of emulsions exploited by enhanced oil recovery system," *Separation Science and Technology*, vol. 38, pp. 4079-4094, 2003.
- [20] A. C. Metaxas and R. J. Meredith, *Industrial Microwave Heating*. London: Peter Peregrinus Ltd., 1983.
- [21] E. d. I. Reyes, "Imágenes radar para el estudio de superficies agrícolas," *Mundo Electrónico*, vol. 113, pp. 111-116, 1981.
- [22] E. d. I. Reyes and J. M. Arranz, "Radar de seguimiento monopulso. Prototipo de laboratorio," *Mundo Electrónico*, vol. 167, pp. 155-165, 1986.
- [23] E. d. I. Reyes, M. Ferrando, and I. Corbella, "Radar doppler de bajo costo como sensor de alarma en tecnología impresa," in *Reunión Anual de la Comisión B. de U.R.S.I.*, Barcelona (1-2 de Octubre), 1981, pp. 306-311.
- [24] J. M. Gironés, L. Jofre, M. Ferrando, E. d. I. Reyes, and J. C. Bolomey, "Microwave imaging with crossed linear arrays," *IEEE Proc.*, vol. 134 No. 3, pp. 249-252, 1987.
- [25] L. Sempere, "Radiometría interferométrica de microondas para la monitorización el contenido en humedad del suelo," Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, 1999.
- [26] S. C. Hagness, A. Taflove, and J. E. Bridges, "Two dimensional FDTD analysis of a pulsed microwave confocal system for breast cancer detection: Fixed-focus and antenna-array," *IEEE Trans. Biomedical Eng.*, vol. 45 N0.12, pp. 1470-1479, 1998.
- [27] S. S. Stuchly and M. A. Stuchly, "Coaxial line reflection methods for measuring dielectric properties of biological substances at radio and microwave frequencies: a review," *IEEE Trans. on Instrum. and Meas.*, vol. 29 No.3, pp. 176-183, 1980.

- [28] E. Zastrow, S. Davis, and S. C. Hagness, "Safety assement of breast cancer detection via ultrawideband microwave radar operating in pulsed radiation mode," *Microwave and Optical Technology Letters*, vol. 49 No. 1, pp. 221-225, 2007.
- [29] B. Velazquez, "Estudio de la aplicación de microondas en la desinfección de suelos," Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, 2003.
- [30] J. M. Catalá and E. d. l. Reyes, "Enzyme inactivation analysis for industrial blanching applications: Comparison of microwave, conventional and combination heat treatments on mushroom polyphenoloxidase activity," *Journal of Agricultura and Food Chemistry*, vol. 47, pp. 4506-4511, 1999.
- [31] J. M. Catalá, D. Sánchez, and E. d. l. Reyes, "Rubber vulcanisation for the footwear industry using microwave energy in a pressure aided cavity," in *International Conference on Microwave Chemistry*, Praga, 1998.
- [32] R. d. l. Reyes, A. Andrés, A. Heredia, M. Khan, N. Betoret, E. d. l. Reyes, and P. Fito, "Measurements of dielectric properties of fresh and osmotized fruits. Implications on combined hot air-microwave drying," in *proceedings of EFCE Scotland*, UK, 2005.
- [33] R. d. l. Reyes, N. Betoret, A. Andrés, P. Fito, and E. d. l. Reyes, "Dielectric properties of fresh and vacuum impregnated squash," in *Proceedings of the International Microwve Power Institute's 40th Annual Symposium Boston-U.S.A.*, 2006.
- [34] R. d. l. Reyes, P. J. Fito, E. d. l. Reyes, and P. Fito, "Dielectric properties determination in citric fruits in relation with process variables," in *proceedings of EFFOST Valencia- España*, 2005.
- [35] R. F. Schiffmann, *Microwave processes for the food industry*: Marcel Dekker, Inc., 2001.

- [36] G. Roussy and J. A. Pearce, *Foundations and Industrial Applications of Microwaves and Radio Frequency Fields. Physical and Chemical Processes*: John Wiley & Sons, 1995.
- [37] M. N. Afsar, "A comparison of dielectric measurement methods for liquids in the frequency range 1 GHz to 4 GHz," *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 29, pp. 283-288, 1980.
- [38] A. R. V. Hippel, *Dielectric Materials and Applications*, New ed.: Artech House Publishers, 1995.
- [39] S. Roberts and A. R. V. Hippel, "A new method for measuring dielectric constant and loss in the range of centimeter waves," *Journal of Applied Physics*, vol. 17, pp. 610-616, 1946.
- [40] M. N. Afsar, J. R. Birch, and R. N. Clarke, "The measurement of the properties of materials," *Proceedings of IEEE*, vol. 74 No.1, pp. 183-199, 1986.
- [41] H. Packard, "A broad band spectrum solutions for materials characterisation," *Electronic Materials Measurement Seminar*, 1993.
- [42] W. B. Weir, "Automatic measurement of complex dielectric constant and permeability at microwave frequencies," *Proceedings of IEEE*, vol. 62 No. 1, pp. 33-36, 1974.
- [43] A. M. Nicolson and G. F. Ross, "Measurement of the intrinsic properties of materials by time domain techniques " *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 19, pp. 377-382, 1970.
- [44] H. E. Bussey, "International comparison of dielectric measurements," *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 13, pp. 305-311, 1964.
- [45] A. C. Lynch, "Precise measurement on dielectric and magnetic materials," *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 23, pp. 425-431, 1974.

- [46] S.S.Stuchly, "A method for measurement of the permittivity of thin samples," *Journal Microwave Power* vol. 14, pp. 7-13, 1979.
- [47] R. C. Jain and W. A. G. Voss, "Dielectric measurements methods for industrial scientific and medical applications in microwave frequency range," *The Institution of Electronics and Telecommunication Engineers (IETE), Technical Review*, vol. 11 pp. 297-311, 1994.
- [48] S. Jenkins, T. E. Hodgetts, R. N. Clarke, and A. W. Preece, "Dielectric measurements on reference liquids using automatic networks analysers and calculable geometries.," *Measurement Science & Technology*, vol. 1, pp. 691-702, 1990.
- [49] D.Misra, M. Chhabra, B. R. Epstein, M. Mirotznik, and K. R. Foster, "Noninvasive electrical characterization of materials at microwave frequencies using an open-ended coaxial line: test of an improved calibration technique " *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, vol. 38, pp. 8-13, 1990.
- [50] M. A. Rzepecka, "A cavity perturbation method for routine permittivity measurement " *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, vol. 8 No.1, pp. 3-11, 1973.
- [51] A. Parkash, J. K. Vaid, and A.Mansingh, "Measurement of dielectric parameters at microwave frequencies by cavity perturbation technique," *IEEE Trans. on Microwave Theory and Techniques*, vol. 27 No.9, pp. 791-795, 1979.
- [52] A. Baysar and J. L. Kuester, "Dielectric property measurements of materials using the cavity technique," *Trans. on microwave theory and techniques*, vol. 40 No. 11, pp. 2108-2110, 1992.
- [53] V. Pohl and D. Fricke, "Correction procedures for the measurement of permittivities with the cavity perturbation method," *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, vol. 30 No.1, pp. 10-26, 1995.

- [54] S. O. Nelson, C. W. Schlaphoff, and L. E. Stetson, "A computer program for short circuited waveguide dielectric properties measurements on high or low loss materials.," *Journal Microwave Power*, vol. 8 No.1, pp. 13-22, 1973.
- [55] R. K. Merton, B. Barnes;, and T. S. Kuhn, *Estudios sobre sociologia de la ciencia*. Madrid: Alianza Universidad, 1980.

ANTECEDENTES



Capítulo 2.

Antecedentes

Hay varios sistemas estables de emulsiones que ocurren naturalmente, como por ejemplo la leche, emulsiones agua en aceite o aceite en agua que se forman en las diferentes etapas de extracción y refinación del petróleo, etc. También se puede mencionar un amplio rango de productos tecnológicos y procesos en los cuales se producen también emulsiones estables, por ejemplo, en la industria de alimentos, en la industria química, industria farmacéutica, industria de cosméticos, pesticidas y herbicidas empleados en el sector agrícola, entre otros.

Como ejemplo, en la extracción del petróleo crudo, éste no viene sólo, está mezclado con agua, cuya presencia genera una gran variedad de problemas en su transporte y refinación en las plantas procesadoras. El agua que acompaña al petróleo crudo viene de dos maneras en forma general: una parte es agua sin mezclar que puede descartarse rápidamente, y la otra parte se mezcla con el crudo y se producen emulsiones.

Estas emulsiones presentan altas viscosidades y son difíciles de separar; deben ser tratadas para quitar el agua dispersa (que tiene la presencia de sales orgánicas) en el aceite crudo, para así satisfacer las especificaciones necesarias para transportar el crudo por tuberías y

posteriormente obtener mayores eficiencias en su refinación en planta. Además se debe disminuir la corrosión en los equipos que causa la presencia del agua[1, 2].

En otro proceso como es la extracción de aceite de palma ocurre la formación de emulsiones estables de aceite-agua-lodos. Dichas emulsiones están presentes en las corrientes del proceso y son separadas mediante operaciones convencionales las cuales requieren de altos tiempos de operación para alcanzar un grado de recuperación de aceite aceptable, disminuyendo la eficiencia del proceso[3].

En general, entre los métodos tradicionales para separar las emulsiones se encuentran la aplicación de calentamiento convencional, ruptura microbiana, centrifugación y adición de químicos[4, 5]. Los calentamientos convencionales tienen 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 calentamiento por microondas presenta una alternativa de separación más eficiente con tecnología más limpia sin el uso de químicos y/o calentamiento convencional[6-8].

De las primeras investigaciones realizadas acerca de la aplicación de las microondas en la separación de emulsiones se encuentran las patentes de Klaila US.4067683 [9], “Métodos y Aparatos para controlar el flujo de

fluidos de hidrocarburos de alta viscosidad” y “Uso de Microondas en la Separación de Emulsiones y Dispersiones de Hidrocarburos y Agua”, realizada por Wolf US.4582629 [10]. En particular se tratan de unos métodos de mejoramiento en la separación de emulsiones y dispersiones de aceite en agua, mediante la aplicación de radiación de microondas, ya sea sola o en conjunto con los tratamientos convencionales de separación.

En otras patentes de aplicación como la de Nilsen WO 0112289[11] “Método para separar emulsiones por el uso de microondas” se propone un sistema de separación de emulsiones W/O (agua en líquido orgánico) basado en el calentamiento por microondas, usando frecuencias en un rango de 300 MHz a 100GHz ; y Owens US 5911885 [12] “Aplicación de microondas y centrifugación para la separación de emulsiones y dispersiones” desarrolló un método y un aparato para aplicar microondas a materiales fluidos dentro de un equipo de centrifugación, lo que le permitió separar rápidamente componentes inmiscibles de emulsiones y dispersiones.

Fang et al [8], realizan pruebas de laboratorio y de campo con emulsiones de aceite en agua (O/W) y agua en aceite (W/O) en presencia de sólidos. Su trabajo con las emulsiones mostró que, en general, las muestras tratadas con microondas se calentaron más rápidamente que por calentamiento convencional. Adicionalmente, las emulsiones que fueron calentadas con microondas demulsificaron más que las calentadas con hornos convencionales. Los investigadores llegaron a la conclusión que el cambio de calentamiento es un factor importante de la demulsificación y que las rotaciones moleculares producidas por las microondas pueden reducir el potencial de la superficie y las fuerzas de repulsión entre las

moléculas (potencial zeta), lo cual separa las gotas de agua y las partículas sólidas en la emulsión.

Fang et al. [7] publicaron otro artículo, basado en sus trabajos anteriores con varias modificaciones. Primero, analizaron una emulsión con aceite vegetal, agua y tierra diatomácea para comparar los resultados del calentamiento con microondas y el calentamiento convencional, encontrando que si calentaban las dos emulsiones llegando a la misma temperatura, una con cada método, la emulsión que calentaron con microondas registraba mejor recuperación de aceite.

Paralelamente analizaron más detalladamente la reducción del potencial zeta que resulta de la exposición a las microondas; sin embargo, este decrecimiento no seguía un modelo que se pudiera reproducir aunque las reducciones del potencial zeta estaban entre el 5 y 20%.

Pal y Masliyah [13] investigaron la importancia de variar propiedades de las emulsiones al aplicar las microondas como sistema de demulsificación. Ellos mostraron que el factor más importante es la temperatura de la emulsión; luego notaron que a una concentración mayor (2%) de sal (NaCl) en la fase de agua, se incrementa la variación de temperatura en la emulsión y disminuye por ende el tiempo de exposición a microondas; igualmente investigaron los efectos de la concentración del surfactante descubriendo que, al subir la concentración del tensoactivo no iónico, disminuye la recuperación del aceite. Además concluyeron que la recuperación de la fase dispersa en una emulsión es un factor importante para evaluar la efectividad de una técnica de demulsificación. En particular

cuando compararon la demulsificación con microondas y la demulsificación con calor convencional, el tratamiento con microondas siempre reportó una mayor recuperación.

Fang y Lai [14], realizaron experimentos en laboratorio y campo con emulsiones W/O empleando aceite mineral y como estabilizante hidróxido de sodio (NaOH). Su trabajo con las emulsiones mostró que el calentamiento por microondas provee una opción de separación de emulsiones viscosas y estables que son difíciles de bombear y mezclar con demulsificantes químicos. Adicionalmente, calcularon propiedades dieléctricas de las emulsiones considerando la emulsión agua en aceite como una mezcla heterogénea. Los valores calculados usando los datos disponibles en la literatura fueron aproximadamente un 30% menores que los experimentales

Chieh et al. [15] publicaron un trabajo donde mostraron sus resultados de demulsificación en membranas de emulsión líquida. Se expuso la emulsión a un campo de microondas donde se produce rotación molecular y conducción iónica, siendo las ondas electromagnéticas responsables del calentamiento interno. En el referido trabajo, los efectos de las condiciones de la emulsión y las condiciones de operación de las microondas en la razón de demulsificación y la eficiencia de la separación de la emulsión W/O, fueron estudiados sistemáticamente. Los resultados mostraron que tanto la razón de demulsificación y la eficiencia de demulsificación aumentaba con el diámetro de las partículas, sin embargo decrecían con el aumento de la concentración del surfactante.

Fortuny M. et al. [1] estudiaron el efecto de un grupo de variables presentes en emulsiones de agua y aceite crudo tales como: pH, contenido de sal y contenido de agua, sobre el proceso de demulsificación mediante el uso de microondas. Para ello se hicieron diferentes experimentos variando la temperatura de calentamiento usando muestras de emulsiones agua en aceite crudo con diferentes contenidos de sal, agua y pH.

La mayor eficiencia de demulsificación fue alcanzada para emulsiones que contenían 45% de agua y $\text{pH} = 7$, pero sin la presencia de sales, ya que se comprobó que su presencia favorece la estabilidad de las emulsiones.

Evdokimov y Novikov [16] investigaron el efecto de las propiedades térmicas y estructurales de emulsiones del tipo agua en aceite crudo al aplicar las microondas como método de demulsificación. Ellos concluyeron que la mayor tasa de calentamiento y eficiencia de separación en la emulsiones se logra en aquellas que tengan un 20% y 60% de porcentaje de agua. Si se mantiene el porcentaje de agua cerca de estos valores se puede minimizar el tiempo de exposición a microondas y acelerar el proceso de demulsificación.

Los resultados experimentales expuestos por los diferentes investigadores demuestran que la aplicación de microondas puede aumentar la tasa de demulsificación en un orden de magnitud cuando se compara con otros métodos de separación como son: calentamiento convencional, adición de químicos, centrifugación entre otros [4, 5].

La eficiencia en la separación de las emulsiones por la aplicación de microondas puede ser atribuida en general a los siguientes efectos:

- Reducción de la viscosidad de la fase continua (aceite) debido al incremento de temperatura lo que favorece el contacto de las gotas de agua, induciendo de esta forma la reagrupación de la moléculas de agua, lo que facilita su sedimentación [7, 11, 14].
- Disminución de la estabilidad como resultado de la rotación de las moléculas de agua inducida por las ondas electromagnéticas a frecuencia de microondas, lo cual neutraliza el potencial zeta de las gotas dispersas, además de la ruptura de los enlaces de hidrógeno (H) entre las moléculas de agua y el tensoactivo[7, 11].
- Reducción del grosor de la capa interfacial del tensoactivo debido a la expansión de la fase dispersa ocasionada por el incremento de la presión interna de las gotas de agua durante la exposición a las microondas[11, 17, 18].

Todos estos efectos pueden ser favorecidos dependiendo de la composición de la emulsión, la distribución del tamaño de gota de la fase dispersa de la emulsión, las propiedades dieléctricas del material y las condiciones de operación.

El calentamiento de un material a una frecuencia de microondas depende de: la frecuencia de la onda electromagnética y de las propiedades dieléctricas, 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 [19-22].

Durante las dos últimas décadas las propiedades dieléctricas de las emulsiones han recibido la atención de muchos investigadores. Sin embargo, como anotó Clausse[5] en su amplia revisión de las propiedades dieléctricas de las emulsiones, la mayoría de los estudios sobre emulsiones han sido conducidos a frecuencias relativamente bajas (0.1 a 100 MHz).

Debido al aumento del coste de los equipos muy pocos trabajos han sido reportados en la región de frecuencias de microondas, aunque el comportamiento dieléctrico de las emulsiones en esta región es muy diferente de aquel que se presenta en la región de baja frecuencia. A bajas frecuencias, la dispersión de polarización interfacial juega un papel dominante en la determinación de las propiedades dieléctricas de las emulsiones

Perl et al. [23-25], estudiaron las propiedades dieléctricas de las emulsiones W/O y o/w empleando cavidades resonantes a diferentes frecuencias: 8.193 GHz, 11.003 GHz, 23.5 GHz, lejos de la frecuencia de calentamiento estándar. Adicionalmente se mostró un método para la determinación en forma simultánea del tipo de emulsión y contenido de agua por medio de una relación con las propiedades dieléctricas.

Chrisanthus et al. [26] realizaron estudios sobre las propiedades dieléctricas de macroemulsiones empleando modelos de potencial de interacción y teorías efectivas. Concluyendo que los valores del modulo

dieléctrico de la emulsión calculados por los modelos teóricos concuerdan con los datos experimentales reportados anteriormente [23-25], y son invariantes en un rango de frecuencias de microondas.

Por lo que es de interés general realizar aplicaciones de ondas electromagnéticas a emulsiones del tipo agua en aceite ó aceite agua como técnica alternativa a los procesos convencionales, con el fin de monitorizar, caracterizar y/o separar según sea el tipo de industria o etapa del proceso donde se formen.

Para ello en este trabajo se propone realizar una previa caracterización dieléctrica de emulsiones prototipo agua en aceite, preparadas en el laboratorio de composiciones similares a las encontradas en la industria, a frecuencias de microondas (cercanas a 2.45 GHz que es la empleada en el calentamiento estándar), y de esta manera obtener un amplio espectro de información del comportamiento dieléctrico de éstas que sirvan como base para diseñar aplicadores de microondas.

2.1. Bibliografía

- [1] M. Fortuny, C. B. Oliveira, R. L. Melo, M. Nele, R. C. Coutinho, and A. F. Santos, "Effect of salinity, temperature, water content, and pH on the microwave demulsification of crude oil emulsions," *Energy & Fuels*, vol. 21, pp. 1358-1364, 2007.
- [2] L. L. Schramm, *Emulsions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. Washington D.C.: American Chemistry Society, 1992.
- [3] E. F. Castillo, J. Hernández, and D. Prato, "Análisis energético del proceso de beneficio de la palma de aceite," Convenio: Centro de estudios e investigaciones ambientales (CEIAM), Universidad Industrial de Santander (UIS), Centro de Investigaciones en Palma de Aceirte (CENIPALMA), 2005.
- [4] P. Becher, *Emulsions: Theory and Practice*, 2nd ed. New York: Van Nostrand Reinhold Co., 1966.
- [5] M. Clausse and P. Becher, *Encyclopedia of Emulsion Technology*. New York: Marcel Dekker Ltd., 1985.
- [6] H. Shang, C. E. Snape, S. W. Kingman, and J. P. Robinson, "Treatment of oil contaminated drill cuttings by microwave heating in a high power single mode cavity," *Ing. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, pp. 6837-6844, 2005.
- [7] C. S. Fang, P. M. C. Lai, B. K. L. Chang, and W. J. Klaila, "Oil recovery and waste reduction by microwave radiation," *Enviromental Progress*, vol. 8, pp. 235-238, 1989.
- [8] C. S. Fang, B. K. L. Chang, and P. M. C. Lai, "Microwave demulsification," *Chem. Eng. Comm.*, vol. 73, pp. 227-239, 1988.
- [9] W. J. Klaila, "Method and apparatus for controlling fluency of high viscosity hydrocarbon fluids " U.S: 4067683, 1978.

-
- [10] N. O. Wolf, "Use of microwave radiation in separating emulsions and dispersions of hydrocarbons and water " U.S: 4582629, 1986.
- [11] P. Nilsen, "Method for separating an emulsion by using microwave radiation," WO: 0112289, 2001.
- [12] T. L. Owens, "Application of microwave radiation in a centrifuge for the separation of emulsions and dispersions," US: 5911885, 1999.
- [13] P. Rajinder, "Techniques for measuring the composition (oil and water content) of emulsions - a state of the art review," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 84, pp. 141-193, 1994.
- [14] C. S. Fang and P. M. C. Lai, "Microwave heating and separation of water in oil emulsions," *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, vol. 30 No.1, pp. 46-57, 1995.
- [15] C. C. Chieh and C. Y. Ching, "Demulsification of W/O emulsions by microwave radiation," *Separation Science and Technology*, vol. 37 No.15, pp. 3407-3420, 2002.
- [16] I. N. Evdokimov and M. A. Novikov, "Structural features of industrial water crude oil emulsions. Microwaves studies," *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, vol. 43 No.1, pp. 46-50, 2007.
- [17] L. Xia and G. C. Lu, "Demulsification of emulsions exploited by enhanced oil recovery system," *Separation Science and Technology*, vol. 38, pp. 4079-4094, 2003.
- [18] L. Xia, S. Lu, and G. Cao, "Stability and demulsification of emulsions stabilized by asphaltenes or resins," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 271, pp. 504-506, 2004.
- [19] A. C. Metaxas and R. J. Meredith, *Industrial Microwave Heating*. London: Peter Peregrinus Ltd., 1983.

- [20] J. M. Osepchuk, "A history of microwave heating applications," *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, vol. 32 No.9, pp. 1200-1223, 1984.
- [21] J. M. Osepchuk, "Basic principles of microwave ovens," in *Proceedings of the IMPI Symposium*, Canadá, 1975, pp. 5-29.
- [22] A. L. VanKoughnett, "Fundamentals of microwave heating," in *Proceedings of the IMPI Symposium*, Canadá, 1973, pp. 17-38.
- [23] J. P. Perl, H. E. Bussey, and D. T. Wasan, "Complex dielectric properties of macroemulsions using a calibrated microwave resonance dielectrometer," *Journal of Colloid and Interfase Science*, vol. 108 No. 2, pp. 528-540, 1985.
- [24] J. P. Perl, "Dielectric properties of liquids, solutions and emulsions," Thesis Doctoral. Illinois Institute of Technology, 1984.
- [25] J. P. Perl, C. Thomas, and D. T. Wasan, "Complex dielectric properties of macroemulsions using microwave interferometric dielectrometer," *Journal of Colloid and Interfase Science*, vol. 137 No.2, pp. 425-432, 1990.
- [26] C. Thomas, J. P. Perl, and D. T. Wasan, "Complex dielectric properties of macroemulsions in the microwave region," *Journal of Colloid and Interfase Science*, vol. 139 No.1, pp. 1-13, 1990.

SISTEMAS DISPERSOS



Capítulo 3.

Sistemas Dispersos

En este capítulo de sistemas dispersos se explicarán los conceptos generales de coloides, así como los principios para su estabilidad. Además se definirán las emulsiones, tipos de emulsiones, principios para su formación y las técnicas tradicionales para su separación, así como de sus aplicaciones en los diferentes tipos de industrias.

3.1. Conceptos Generales

Se llama dispersión a un sistema polifásico en el cual una fase se encuentra en forma fragmentada (fase dispersa) dentro de otra (fase continua). Se entiende por fragmento una cierta cantidad de materia gaseosa, líquida o sólida, que se llama burbuja, gota o partícula si son de tamaño macroscópico[1].

Los sistemas dispersos se pueden clasificar en diversas clases en función de los estados de la fase dispersa y del medio de dispersión [2, 3]. (ver Tabla 3.1)

Tabla 3.1 Sistemas Dispersos

Medio de Dispersión	Fase Dispersa	Sistema
Gas	Gas	No se forma pues la mezcla es homogénea
Gas	Líquido	Niebla
Gas	Sólido	Humo
Líquido	Gas	Espuma
Líquido	Líquido	Emulsión
Líquido	Sólido	Suspensión
Sólido	Gas	Espuma sólida
Sólido	Líquido	Espuma sólida
Sólido	Sólido	Aleaciones

Según su afinidad se pueden encontrar dos tipos de sistemas: liófilos ó liófobos. Los sistemas **liófilos** son suspensiones de partículas de tamaño coloidal. El término liófilo quiere decir enemigo del disolvente, lo cual significa que hay muy poca o ninguna afinidad entre el medio y las partículas. Estos sistemas son termodinámicamente inestables en lo que respecta a la formación de grandes agregados no coloidales. Si se trata de dos líquidos la condición inestable constaría de dos capas líquidas separadas.

Los sistemas **liófilos** son soluciones de macromoléculas o de micelas (agregados de moléculas primarias más pequeñas) que tienen dimensiones de 0.01 a 0.1 μm en el intervalo del tamaño coloidal. En estos sistemas hay fuerte atracción entre el medio y las partículas. Entre los coloides liófilos se cuentan varios polímeros naturales y sintéticos, sustancias como proteínas, ácidos nucleicos, almidones y otras macromoléculas, entre otros[4].

Si no hay separación por sedimentación se habla de una solución o una microemulsión (no es una emulsión, sino una sola fase). Al contrario, los sistemas que se separan por sedimentación (cualquiera que sea el tiempo requerido) no son estables y se llamarán espumas, (macro) emulsiones o suspensiones.

Si los fragmentos son de tamaño inferior a $0.1 \mu\text{m}$ pero superior al tamaño de una molécula, las dispersiones se llaman **coloides**. En estas dispersiones el tamaño de partícula es tan pequeño que la velocidad de sedimentación (la cual es proporcional al cuadrado del radio según la ley de Stoke) es despreciable frente a la acción del movimiento Browniano. Por tanto, un coloide no se separa bajo la acción de la gravedad natural[1, 5].

3.2. Estabilidad de los Coloides

Las partículas coloidales están sometidas a fuerzas de atracción y repulsión presentando un balance entre dichas fuerzas. El movimiento Browniano produce colisión entre las partículas y si las fuerzas de atracción electrostáticas predominan, las partículas se aglomeran después de la colisión y favorecen la ruptura de la emulsión. En caso contrario, si las fuerzas de repulsión predominan las partículas permanecen separadas después de la colisión y favorecen la estabilidad. Las fuerzas de atracción son las de Van der Waals, en tanto que las fuerzas de repulsión provienen de la interacción entre las dobles capas eléctricas que rodean a las partículas[6].

Los coloides son esencialmente inestables. Como causas de estabilidad se pueden señalar dos[7]:

- La solvatación (hidratación)
- La doble capa eléctrica

La solvatación es una interacción favorable y tiende a estabilizar el coloide ya que para flocular tendría que reducirse la superficie de la interfase, a costa de perder la alta energía de solvatación. Esto es importante en los coloides liófilicos, ya que en los liófilos no existen grupos afines al medio dispersante.

La otra causa de estabilidad es la doble capa eléctrica que se forma en la interfase de la micela, como consecuencia de la existencia de cargas eléctricas sobre ella. Estas pueden provenir de la propia disociación iónica de grupos superficiales, lo que puede ocurrir por adsorción de iones desde el medio dispersante.

Esta es selectiva, en el sentido de que no todos los iones se adsorben por igual, dependiendo de su naturaleza y de su concentración, como consecuencia aparecerá una carga neta de un determinado signo sobre la micela, que forma la doble capa correspondiente con los iones de la fase dispersa. Como todas las micelas son iguales, todas poseerán carga del mismo signo, lo que impide su aproximación relativa y floculación (está es la causa de la estabilidad de los coloides liófilos en los que la solvatación no posee importancia)[5].

Esta doble capa puede modificarse introduciendo en la dispersión un electrolito, donde sus iones se adsorben modificando la doble capa e invirtiendo el signo.

3.3. Potencial Zeta

Las propiedades físicas y cualidades de las suspensiones están fuertemente afectadas por las propiedades de los coloides. Se pueden cambiar las características de una suspensión al comprender las interacciones de un coloide individual con otro. Por su tamaño microscópico, las fuerzas de unión en la superficie del coloide y el líquido son las que determinan su comportamiento[8, 9].

Cada coloide contiene una carga eléctrica que suele ser de naturaleza negativa, aunque también puede ser positiva. Estas cargas producen fuerzas de repulsión electrostática entre los coloides vecinos. Si la carga es suficientemente elevada los coloides permanecen discretos, dispersos y en suspensión. Eliminando estas cargas se obtiene el efecto opuesto y los coloides se aglomeran y sedimentan fuera de la suspensión [9].

Se usa el modelo de la doble capa para visualizar la atmósfera iónica en la proximidad del coloide cargado y para explicar como actúan las fuerzas eléctricas de repulsión. Inicialmente, la atracción del coloide negativo hace que algunos iones positivos formen una capa adyacente alrededor de la superficie del coloide, esta capa es conocida como la capa de Stern [10].

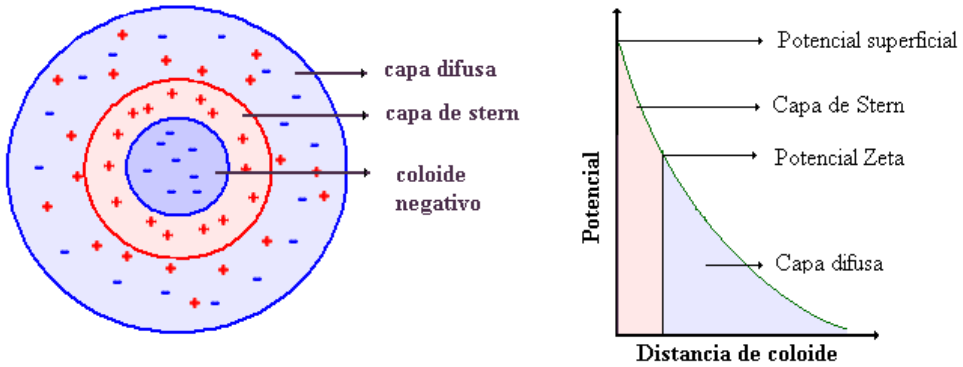


Fig. 3.1 La Doble Capa y el Potencial Zeta

Otros iones positivos adicionales son todavía atraídos por el coloide negativo, pero estos son ahora rechazados por la Capa de Stern, así como por otros iones positivos que intentan acercarse al coloide. Este equilibrio dinámico lleva a la formación de una capa difusa de contra-iones.

La capa difusa puede ser visualizada como una atmósfera cargada rodeando al coloide. (ver Fig. 3.1). Los contra-iones de la capa de Stern y de la capa difusa reciben el nombre de la doble capa. El espesor de esta doble capa depende del tipo y concentración de los iones de la solución.

La carga negativa del coloide y su atmósfera cargada positivamente producen un potencial eléctrico relativo a la solución (ver Fig. 3.1). Este tiene un valor máximo en la superficie y disminuye gradualmente con la distancia. Un punto de interés es donde se unen la capa de Stern y la capa difusa, este potencial es conocido como el Potencial Zeta. Este potencial es importante porque puede ser medido de manera sencilla, mientras que la carga de la superficie y su potencial no pueden medirse. Nos indica los

cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides.

Cuando el Potencial Zeta se hace lo suficientemente pequeño para que las micelas puedan aproximarse entre sí, a distancias a las que las fuerzas de Van der Waals son ya apreciables, se unen entre sí, y el coloide flocula. De esta manera es posible producir la floculación con pequeñas cantidades de electrolito ya que no se requiere mucho para que se produzca la adsorción. Este efecto de pequeñas cantidades de electrolito no tiene lugar en los coloides liófilos, ya que en ellos, aparte de los fenómenos eléctricos la solvatación es dominante[8] .

Sin embargo también puede provocarse la floculación por la adición de grandes cantidades de determinados electrolitos, cuyos iones tienden a solvatare y compiten con las micelas por moléculas de disolvente. Si la solvatación del electrolito es muy fuerte, las micelas se ven privadas de moléculas de disolvente, disminuyendo su solvatación y finalmente floculando.

3.4. Generalidades de las Emulsiones

Es un hecho que aceites y agua no se mezclan. En efecto, una vez que se unen en un mismo recipiente, por más que se incremente la agitación, temperatura u otra variable, después de un momento estas dos sustancias tienden a separarse y formar dos fases.

Para entender el comportamiento específico que tienen el aceite y el agua hay que tener claro las características que tienen cada uno que hacen que ellos no se puedan mezclar.

Hay que hacer referencia al tipo de líquido que es cada uno. Por un lado se encuentra el aceite (O) que es un líquido apolar, es decir un líquido cuyas moléculas no tienen momento dipolar permanente, esto es una carga positiva por un lado y una carga negativa por el otro. En contraste el agua (W) es un líquido polar con una carga positiva en cada átomo de hidrógeno y una carga negativa sobre el átomo de oxígeno. En este caso el átomo de oxígeno establece dos dipolos, uno con cada átomo de hidrógeno[3, 11].

Aunque la magnitud de cada dipolo es el mismo, estos no se anulan puesto que la molécula de agua tiene una forma angular haciendo que los dipolos se sumen en forma de vectores para dar una polaridad definida para la molécula (el agua tiene una polaridad de 1.85 D) (Ver Fig. 3.2)

Como base para la química de las soluciones se tiene como regla general (necesario más no suficiente) que sólo lo polar es soluble en lo polar y que lo apolar es soluble sólo en lo apolar. Luego, teniendo esta regla en cuenta, queda claro que el aceite no es soluble en el agua y viceversa, debido a las altas diferencias en la polaridad que estas sustancias presentan.

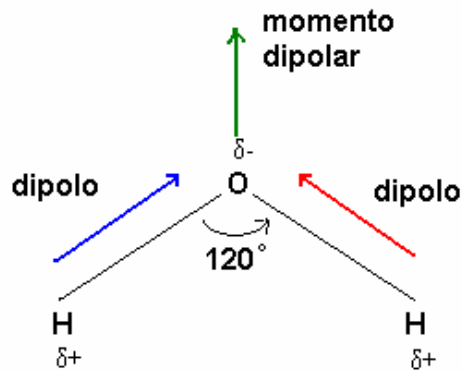


Fig. 3.2 Molécula de agua con los dipolos correspondientes y su momento dipolar

Hoy en día el tema de solubilizar aceite en agua ó agua en aceite ha tomado importancia puesto que estas soluciones se han vuelto necesarias para la vida cotidiana del hombre.

Para poder formar esta solución, se tiene que lograr la dispersión de las partículas de aceite en el agua. Esto implica llevar las partículas de aceite al menor tamaño posible y poder distribuir las en el agua de tal manera que no se puedan unir entre ellas y formar una fase oleosa que se separe de la acuosa. El tamaño pequeño de las partículas se puede lograr introduciendo la energía mecánica necesaria y utilizando el tipo de agitador correcto; lograr la estabilización de estas partículas para que no coalescan es un problema que se presenta en[12].

Para obtener esta estabilización lo que se necesita es una sustancia que pueda rodear la partícula de aceite (O) de manera que ésta no quede en contacto directo con el agua (W) haciendo que la repulsión entre el líquido

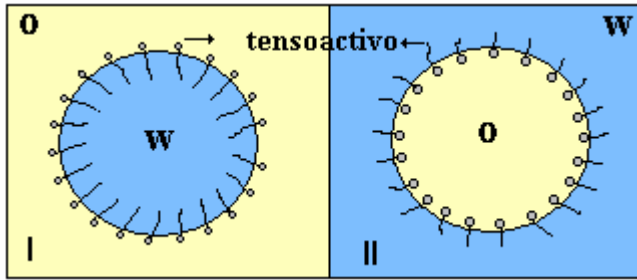


Fig. 3.3 Fijación de tensoactivos a la interfase agua- aceite. I. Partícula de agua en aceite. II Partícula de aceite en agua

polar y el apolar disminuya (reducción de la fuerza o tensión interfacial), luego la partícula queda más estable (Ver Fig. 3.3)

Sin embargo esto no es tan simple como se ve. La sustancia que rodearía a la partícula de aceite tiene que tener una característica muy importante y es que no sólo debe ser afín con el aceite (hidrófoba) sino que también debe serlo con el agua (hidrófila).

De esta manera, la parte hidrofóbica de la sustancia es la que rodea a la partícula de aceite mientras que la parte hidrofílica es la que permite que la partícula se pueda mantener suspendida en el agua de manera estable. Las soluciones de aceite en agua (ó de agua en aceite) son las conocidas emulsiones y las sustancias que se agregan a las emulsiones, que son las encargadas de estabilizar las partículas de aceite en el agua son los tensoactivos. Como se puede apreciar, el tensoactivo es el factor clave para lograr la dispersión de las partículas de aceite en el agua y formar la emulsión[13].

Un ejemplo de tensoactivo es el estearato de sodio (ver Fig. 3.4), cuya cadena hidrocarbonada es el extremo hidrofóbico pues no tiene ningún dipolo lo que le da la característica apolar, y la “cabeza” de la molécula es la parte hidrofílica pues presenta una carga que le proporciona la propiedad polar a ese fragmento permitiendo la hidrofilia en esa parte de la molécula.

La manera de acción de los tensoactivos en general, es por adsorción en la interfase. Es acá donde es fundamental entender la diferencia entre absorción y adsorción. La primera implica el paso hacia el interior del material que absorbe mientras que la adsorción se refiere a la adherencia a la superficie que adsorbe. Luego, el tensoactivo se adhiere mediante la cadena hidrofóbica a la superficie de la partícula de aceite dejando la cabeza hacia afuera en el ambiente acuoso. Esta distribución permite la formación de la emulsión[13, 14].

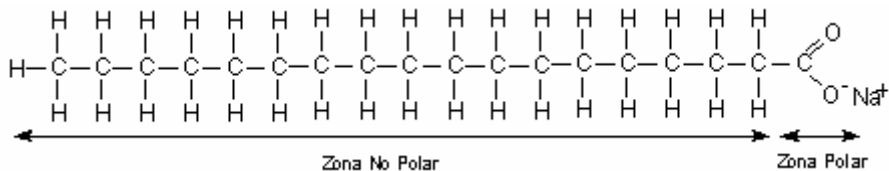


Fig. 3.4 Estearato de Sodio

3.5. Composición de una Emulsión

En forma general, se usará el término emulsión para referirse a una macroemulsión. Una emulsión es un sistema termodinámicamente inestable constituido por una suspensión de partículas líquidas en el seno de otra fase líquida no miscible y cuya estructura es estabilizada por un agente tensoactivo llamado emulsionante. Las partículas de líquido dividido constituyen la fase dispersa o interna de la emulsión; el líquido en el seno del cual las gotas están dispersas, representa la fase continua o externa (ver Fig. 3.5) [15, 16].

Una de las fases de la emulsión está constituida por una fase acuosa, que puede contener un cierto número de sustancias hidrófilas (alcoholes, glicoles, azúcares, sales minerales y orgánicas, etc) y la otra por una fase oleosa que puede contener sustancias lipófilas (ácidos grasos, alcoholes grasos, ceras, principios activos liposolubles)[15].

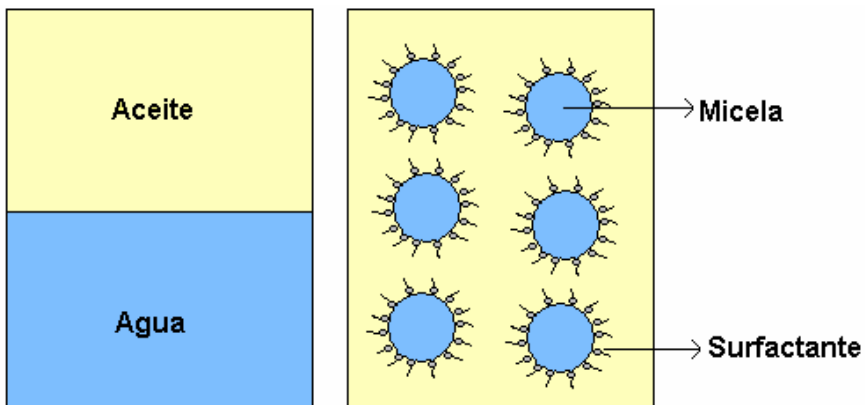


Fig. 3.5 Componentes de una Emulsión

Las cantidades relativas de fase dispersa y de fase continua (conocidas también como fase interna y fase externa) influyen notablemente sobre las propiedades, dando lugar a una clasificación según la cantidad de fase interna que se tratará en el siguiente apartado.

La palabra emulsión (macroemulsión) se refiere a dispersiones de líquido en líquido con un *tamaño de gota* en el rango de 1 – 100 μm [15, 17], las cuales pueden observarse con un microscopio óptico, y en general son sensibles a la gravedad, es decir sedimentan de acuerdo a la ley de Stoke. La concentración del tensoactivo es variable, en la práctica existen dos límites, una concentración mínima del orden por ejemplo de 0.1 % donde no hay suficiente tensoactivo para estabilizar la emulsión, o una superior por ejemplo del 5%, donde no se gana eficiencia aumentando la concentración del tensoactivo. En las aplicaciones prácticas se encuentra una concentración de tensoactivo en el rango 0.2 – 3%, por razones de optimización y de costo.

3.6. Tipos de Emulsiones

Los dos tipos de emulsiones mas simples son conocidas como: aceite en agua (O/W) y agua en aceite (W/O). Las emulsiones O/W se refieren a aceite disperso en el agua y las emulsiones W/O se refieren a agua dispersa en el aceite (ver Fig. 3.6). El tipo de emulsión formado depende del tipo de agentes emulsificantes[12, 15].

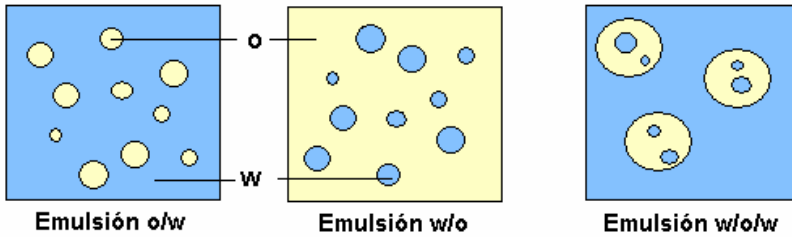


Fig. 3.6 Tipos de Emulsiones

Una regla empírica predice que tensoactivos predominantemente solubles en aceite forman emulsiones W/O y tensoactivos solubles en agua producen emulsiones O/W [13].

Esta clasificación simple no siempre es adecuada, ya que emulsiones múltiples o complejas (O/W/O, ó W/O/W) también pueden ocurrir. Emulsiones del tipo O/W/O se refieren a emulsiones consistentes en gotas de aceite dentro de gotas de agua que están dispersas en fase continua de aceite. Las emulsiones W/O/W tienen gotas de agua dispersas en gotas de aceite que a su vez están dispersas en fase continua de agua.

Los términos “aceite” y “agua” son muy generales, se entiende que todo líquido hidrofílico altamente polar estaría en la categoría definida como “agua”, y los líquidos hidrofóbicos no polares serían considerados como “aceite”.

Teniendo en cuenta el tipo de fase externa y fase interna, se pueden dividir las emulsiones dentro de tres categorías basados en el *porcentaje de fase interna*: emulsiones de baja fase dispersa, mediana fase dispersa y alta fase dispersa.

Las emulsiones con un porcentaje en volumen de fase interna por debajo del 25 % se denominan de baja relación de fase interna, las emulsiones que tengan un porcentaje entre el 25% y 70% reciben el nombre de emulsiones de media relación de fase interna, y finalmente las emulsiones con un contenido superior al 70% de agua, se llaman emulsiones de alto contenido de fase interna. El porcentaje de volumen de la fase interna tiene una gran influencia sobre las propiedades de la emulsión.

Debajo del 25% de fase interna se habla de una emulsión de bajo contenido de fase interna, las gotas se comportan como esferas individuales, y no interfieren entre sí, de esta forma las propiedades físicas del sistema son determinadas básicamente por la naturaleza de la fase externa. Este tipo de emulsiones se obtienen y logran su estabilidad por dos factores: diámetro de gota pequeño y por el uso de emulsificantes.

Los equipos mecánicos utilizados para lograr unas gotas de tamaño pequeño someten a los componentes de la emulsión a un alto esfuerzo cortante. En cuanto a los emulsificantes empleados para obtener emulsiones de baja fase interna son iónicos, los cuales inducen una carga sobre las gotas dispersas; sin embargo en los ejemplos prácticos se emplean mezclas de tensoactivos[3].

Las emulsiones del tipo O/W de baja fase interna son las más usadas comercialmente, y se caracterizan por su baja viscosidad y por su comportamiento newtoniano en condiciones de flujo, así como las emulsiones de tipo W/O de bajo porcentaje de fase interna son menos

frecuentes aunque se encuentran en la práctica y constituyen un problema, por ejemplo en procesos de manufactura y limpieza de efluentes.

Al otro extremo están las emulsiones de mediano y alto contenido de fase interna, en las cuales las gotas de la fase interna ocupan entre el 25 y 70%, y por encima del 70% respectivamente.

Las emulsiones de mediana relación de fase interna se caracterizan por tener mayor viscosidad que las de baja fase, con un comportamiento no newtoniano y a menudo con dificultad para alcanzar su estabilidad. En emulsiones con aproximadamente 50% de fase interna las gotas se ordenan en un arreglo cúbico, esto ocasiona una alta interferencia entre ellas lo cual afianza las propiedades de flujo no newtoniano y el aumento de viscosidad.

Para preparar emulsiones estables con una fase interna por debajo de un 50% se emplean emulsificantes iónicos, sin embargo si la relación fase interna se aproxima o excede el 50% es necesario usar emulsificantes que formen películas entre las gotas y la fase continua, o una combinación que conserve el efecto de repulsión por las cargas y al mismo tiempo sea capaz de formar la película. Por regla general el emulsificante debe ser más soluble en la fase externa.

El tamaño de partícula requerido por estas emulsiones no es tan pequeño como en las emulsiones de baja fase interna, y es común que se forme una distribución de tamaño de gota polidispersa (combina tamaños pequeños y grandes), que le proporcionan mayor fluidez y estabilidad que con las producidas con pequeñas gotas monodispersas. En la práctica se

encuentran emulsiones de este tipo en productos farmacéuticos, lo mismo que en dispersiones que se obtienen en la extracción del petróleo crudo y en aguas de vertidos industriales.

Las emulsiones con contenido de fase interna por encima del 70% son difíciles de producir, según la teoría de Ostwald [18]. Esta teoría del “volumen de fase” se basa en principios estereométricos; para un volumen de fase dispersa con gotitas uniformes se espera que las esferas ocupen el 74% del total, por lo que Ostwald supuso que la emulsión al tener un volumen de fase dispersa $\phi > 0.74$ la emulsión estaría agrupada lo más densamente posible (ver Fig. 3.8)

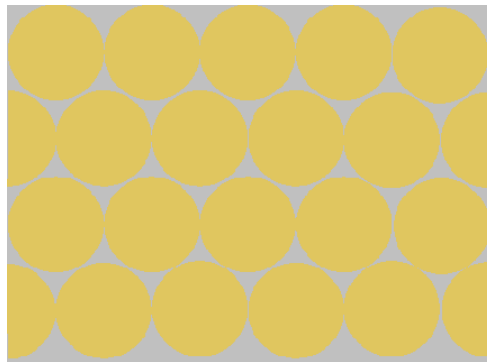


Fig. 3.7 Representación esquemática de una emulsión con fase dispersa aceite, muy empaquetada (gotitas esféricas uniformes $\phi \cong 74$)

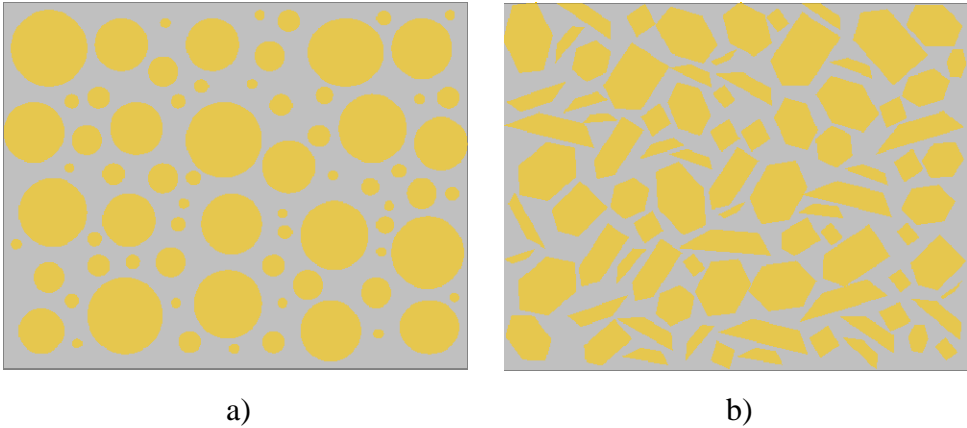


Fig. 3.8 a) Representación esquemática de una emulsión con fase dispersa aceite de gotitas no uniformes. b) Una emulsión con fase dispersa aceite muy empaquetada de gotitas poliédricas (muy inestable)

Lo que significa que cuando se sobrepasa este umbral de empaquetamiento se corre el riesgo de que la emulsión sufra una inversión, por lo que la fase dispersa pasa a ser la fase externa y además si la emulsión se conserva, las gotas pueden sufrir una deformación perdiendo su forma esférica y pasando a formas poliédricas (ver Fig. 3.8).

3.7. Formulación Físico - Química

La formulación físico-química tiene que ver con la naturaleza de los componentes, mientras que las cantidades relativas se consideran variables de composición.

En el sistema más simple, hay tres componentes: el tensoactivo (T), el agua (W) y el aceite (O), cada uno con su potencial químico estándar que define su estado físico-químico a cierta temperatura y presión.

El tensoactivo es en general una mezcla de sustancias con grupos hidrofílicos y lipofílicos variables. La fase agua contiene por lo general electrolitos en tipo y cantidad variable. En cuanto a la fase aceite puede ser un hidrocarburo puro o contener desde algunos homólogos como triglicéridos naturales hasta miles de sustancias como en el caso de petróleo crudo.

El equilibrio físico – químico depende de un gran número de variables susceptibles de alterar el balance hidrofílico – lipofílico del sistema, en particular las variables intensivas llamadas de formulación.

Las principales variables de formulación han sido reconocidas como aquellas que caracterizan los tres componentes principales y sus interacciones en interfase: la longitud de la cadena alquilo del tensoactivo, así como su grupo hidrofílico, la salinidad de la fase agua (tipo de electrolito y su concentración), el tipo de aceite (su estructura, su volumen molar y su polaridad), la presencia de alcoholes (tipo y concentración), la temperatura y la presión, entre otras[15, 17].

3.8. Formación y Preparación de Emulsiones

Para producir una emulsión es necesario contar con dos componentes líquidos insolubles o ligeramente solubles y un tensoactivo adecuado, y aplicar una agitación mecánica que logre la deformación de la interfase líquido – líquido hasta formar gotas pequeñas que posteriormente se

rompan en más pequeñas. La ruptura de las gotas es un paso crítico en la emulsificación.

El rol del tensoactivo es amplio y complicado. Su presencia es básica para formar la película en la fase continua y actúa desplazándose a la interfase donde debe ser adsorbido para formar la película superficial. Esto depende del modo de agitación y de cómo ha sido introducido. La energía mecánica que hay que aplicar es menor cuando la tensión superficial sea más baja. Se puede observar que el volumen de la fase que contiene el tensoactivo disminuye durante la emulsificación.

Los agentes emulsificantes pueden seleccionarse según el tipo de emulsión: los hidrófilos para emulsiones aceite agua; ejemplo de ellos son los compuestos polares con una cadena no-polar ó más complejos como gomas, almidones y proteínas. Los lipófilos servirán para emulsiones agua-aceite. La fase en la que el tensoactivo es preferentemente soluble es la fase continua (regla de Bancroft)[13, 16].

Otras variables que deben ser tenidas en cuenta son: el tiempo de duración del tratamiento, la relación de volumen de la fase interna y la fase externa, la naturaleza y la concentración del tensoactivo, la viscosidad de cada una de las fases, y además la forma de adicionar las sustancias. Preferiblemente el tensoactivo debe ser disuelto en la fase externa y es muy beneficioso si se agrega muy despacio la fase dispersa a la externa durante el proceso de emulsificación.

3.9. Tensoactivos y Surfactantes

La palabra anfífilo se constituyó a partir de dos raíces griegas. Por un lado, el prefijo “anfi” significa “doble”, de los dos lados, y por otro lado la raíz “filo” que denota amistad, por ejemplo hidrófilo que significa afín al agua.

Una sustancia anfífila posee una doble afinidad que se define desde el punto de vista fisicoquímico como una dualidad polar – apolar. La molécula típica de un anfífilo tiene dos partes: grupo polar y apolar.

El grupo polar que contiene heteroátomos como: O, S, P ó N que se encuentran en grupos alcohol, ácido, sulfato, sulfonato, fosfato, amina, amida, etc. Posee afinidad por los solventes polares en especial el agua y se denomina comúnmente la parte hidrófila.

El grupo apolar que es en general un grupo hidrocarbonado de tipo alquil o alquil benceno y que puede contener átomos de halógeno u oxígeno. Se le denomina la parte **hidrófoba** o bien **lipofílica**, del griego “phobos”, el miedo, y “lipos”, la grasa.

Por su doble afinidad, la molécula de anfífilo “no se siente bien” en el seno de un solvente, sea este polar o apolar, puesto que existirá siempre una interacción que no será satisfecha. Por esta razón las moléculas de anfífilo muestran una fuerte tendencia a migrar a las interfases, de forma tal, que su grupo polar se encuentre dentro del agua y su grupo apolar se encuentre orientado hacia un solvente orgánico o en la superficie.

Los ingleses utilizan la palabra “surfactant” (agente activo de superficie) para denotar una sustancia que posee una actividad superficial o interfacial. Esta palabra no tiene una traducción exacta en español, lengua en la cual se usa el término genérico de “**tensoactivo**”, que se refiere a una actividad o a una acción sobre la tensión superficial o interfacial, es decir sobre la energía libre de Gibbs.

En general, el término tensoactivo se refiere a una propiedad de la sustancia. Los anfífilos tienen muchas otras propiedades y se les clasifica según las aplicaciones: jabones, detergentes, dispersantes, emulsionantes, espumantes, inhibidores de corrosión, antiestático, etc.

3.9.1. Clasificación de los Tensoactivos

La clasificación se fundamenta en el poder de disociación del tensoactivo en presencia de un electrolito y de sus propiedades fisicoquímicas. Pueden ser: Iónicos o no-iónicos, y dentro de los iónicos según la carga que posea la parte que presenta la actividad de superficie serán: aniónicos, catiónicos y anfótericos (ver Fig. 3.9).

Los **iónicos**, presentan una fuerte afinidad por el agua, motivada por su atracción electrostática hacia los dipolos del agua que puede arrastrar consigo a las soluciones de cadenas de hidrocarburos, por ejemplo el ácido palmítico, prácticamente no ionizable es insoluble, mientras que el palmitato sódico es soluble completamente ionizado.

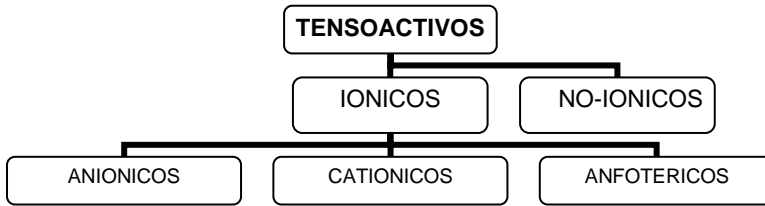


Fig. 3.9 Clasificación de Tensoactivos

Dentro de los que **se ionizan** en agua, se encuentran:

a) *Los tensoactivos aniónicos*: en solución se ionizan, el grupo hidrófobo queda cargado negativamente. Constituidos por cadena alquílica lineal ó ramificada (10 a 14 carbonos) y en su extremo polar de la molécula se encuentra un anión.

Ejemplos: *Detergentes sintéticos*: derivados del ión sulfato o sulfonatos, agentes espumantes: lauril sulfato, *Humectantes*: tipo sulfosuccinato, *Dispersantes*: tipo lignosulfonatos. Representan el 55% de la producción mundial.

b) *Los tensoactivos catiónicos*: Se disocian en solución acuosa en un catión orgánico anfífilo y un anión generalmente del tipo halogenuro. La gran mayoría son compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa o de amonio cuaternario.

Tienen un costo elevado, por eso su utilización se hace en casos particulares, cuando se hace uso de sus propiedades bactericidas, ó su facilidad de adsorción sobre sustratos biológicos o inertes que poseen una

carga negativa. Por esta última propiedad pueden ser excelentes agentes antiestáticos e inhibidores de corrosión.

c) *Los anfóteros*: Como su nombre indica, actúan dependiendo del medio en que se encuentren, en medio básico son aniónicos y en medio ácido son catiónicos. Ejemplos: Alquil dimetil betaína.

Los no-iónicos, en solución no se ionizan puesto que ellos poseen grupos hidrófilos del tipo alcohol, fenol, éter o amida.

El grupo hidrófobo es generalmente un radical alquilo o alquil benceno sobre todo cuando se requiere baja toxicidad. Ejemplo: alcoholes grasos o fenoles. Representan el 40% de la producción anual.

3.9.2. Propiedades Físicas de los Tensoactivos

Las soluciones de tensoactivos tienen propiedades físicas no usuales. En solución diluida se comportan como electrolitos normales, pero a una concentración dada y bien definida ocurren cambios bruscos en su presión osmótica, conductividad eléctrica y tensión superficial.

McBain [19] explicó este comportamiento anormal por la formación de agregados de iones del tensoactivo, llamados “micelas”, las cuales se unen de tal forma que en solución acuosa, la parte hidrocarbonada de las moléculas se encuentra hacia adentro en el centro de la micela y los grupos hidrofílicos hacia fuera en contacto con el medio acuoso. La concentración a la cual la formación de micelas es apreciable se llama la **concentración micelar crítica (CMC)**.

Una molécula en el interior de un líquido está sometida a la acción de fuerzas de cohesión (fuerzas de Van der Waals) en todas las direcciones, siendo la resultante de todas ellas una fuerza nula. Pero si la molécula está situada en la superficie del líquido, está sometida a la acción de fuerzas de cohesión que no están balanceadas cuya resultante es una fuerza perpendicular a la superficie dirigida hacia el interior del líquido, por lo que las moléculas de la superficie tienen más energía que las moléculas interiores y tienden a irse al seno del líquido.

Por tal razón, la superficie tiende a contraerse o reducirse formando una tensión en la superficie y ocupar el área más pequeña posible. De aquí que sea necesario consumir cierto trabajo para mover las moléculas hacia la superficie venciendo la resistencia de estas fuerzas.

Se define entonces cuantitativamente la **tensión superficial** como el trabajo que debe realizarse para llevar moléculas en número suficiente desde el interior del líquido hasta la superficie para crear una nueva unidad de superficie. Debido a estas fuerzas la superficie tiende a contraerse y a ocupar el área más pequeña posible. Si se trata de una gota libre tiende a tomar la forma esférica.

La tensión superficial y la energía libre de superficie son numéricamente iguales siempre que la viscosidad del líquido no sea muy grande. Las mismas consideraciones se aplican a la interfase entre dos líquidos inmiscibles: existe en la interfase, un conjunto de fuerzas intermoleculares no balanceadas que da como resultante una fuerza dirigida al interior de su respectiva fase líquida. Esta situación produce una

turbulencia en la superficie del líquido a escala molecular pues tiene como resultado un tráfico de doble vía en el interior del líquido y la superficie y entre la superficie y la fase vapor.

Otros de los factores que se toman en cuenta para el estudio de los agentes tensoactivos, tiene que ver con su comportamiento en función de la elevación de temperatura, conocido como **Fenómeno de Krafft**. De forma general, la solubilidad de estas sustancias crece con la temperatura. Por ejemplo, el laurato de sodio es poco soluble en agua a bajas temperaturas, pero se disuelve bruscamente por encima de 32°C. Esta temperatura particular llamada temperatura de Krafft aumenta con la longitud de la cadena hidrocarbonada de la molécula, es decir, se trata de una temperatura a la cual las cadenas hidrocarbonadas funden al mismo tiempo y el agua de la solución accede a los grupos funcionales hidrófilos de la molécula provocando la disolución del sistema.

3.9.3. Eficiencia de un tensoactivo en la estabilidad de una emulsión

La eficacia de un tensoactivo depende, entre otros factores del modo de agitación y de su intensidad y de la forma en que él ha sido introducido. La agitación consiste en dividir las dos fases, de tal forma que una de las fases se convierta en pequeñas gotas. La energía mecánica necesaria que hay que aplicar en esta operación es menor, cuando la tensión superficial sea mas pequeña. En algunos sistemas si la tensión superficial es muy pequeña la emulsificación se producirá espontáneamente sin agitación [15] .

La eficacia de un agente emulsificante puede determinarse por un ensayo sobre una mezcla patrón, agua-aceite siguiendo una técnica definida

y observando las propiedades de la emulsión formada. Normalmente se mide la estabilidad y se determina la dimensión de partícula y su repartición; esta última característica puede ser determinada indirectamente midiendo la turbidez de la emulsión.

La viscosidad es otra propiedad importante de las emulsiones. Puede suceder que la viscosidad de la emulsión no sea superior a la de la fase exterior aislada como sucede en las emulsiones diluidas. La viscosidad aumenta con la concentración de la fase dispersa y puede llegar a tener valores tal que el sistema se comporte como un sólido. Para estos sistemas siguiendo la concentración, emulsiones W/O y O/W la curva de viscosidad en función de la relación de volúmenes podrá presentar un máximo en las cercanías del punto de inversión.

La viscosidad puede ser altamente afectada por cambios relativamente mínimos en la naturaleza y en la concentración del emulsificante. En las emulsiones esta directamente ligada a la estructura y a la relación en volúmenes de las fases dispersas y continúa.

La viscosidad elevada disminuye la frecuencia de colisiones entre los glóbulos dispersados y por tanto la energía de colisión por lo que resulta ser favorable a la estabilidad de la emulsión.

3.9.4. Hydrophile-Lipophile Balance (HLB)

El sistema HLB tiene dos grandes propósitos, ayudar a elegir el tensoactivo correcto para un sistema aceite/agua y permite asignar un número entre 0 y 20 a los componentes de la emulsión para relacionarlos a los distintos emulgentes y así hacer fácil la elección del tensoactivo[20, 21].

Se basa en una escala que va desde un valor de 0 a 20 (valor adimensional). El número de HLB representa el porcentaje en peso de la porción hidrofílica de la molécula no iónica del tensoactivo.

El valor de HLB que se le asigna a un tensoactivo va directamente relacionado con la solubilidad que tiene el tensoactivo. Un valor bajo de HLB significa alta solubilidad en solventes apolares (tensoactivos hidrófobos ó lipofílicos), mientras que valores altos de HLB implican solubilidad en solventes polares (tensoactivos hidrófilos). Para formar una emulsión del tipo aceite en agua (O/W) se utiliza un tensoactivo que sea soluble en agua, es decir de alto HLB mientras que para formar una emulsión de agua en aceite (W/O) se usa un tensoactivo soluble en aceites, es decir de HLB bajo. A grandes rasgos una correlación general entre HLB y el uso del tensoactivo se puede ver en la Tabla 3.2

Como ya se había mencionado hay casos en que es mejor usar una mezcla de tensoactivos más que usar el tensoactivo por si solo. En general, las mezclas de tensoactivos se recomiendan para emulsiones más fluidas ó de menor viscosidad.

Tabla 3.2 Correlación existente entre el HLB requerido y los usos para los diferentes tipos de emulsiones [21]

HLB	Uso
4-6	Tensoactivos para W/O
7-9	Agente Humedecedor
8-18	Tensoactivos para O/W
13-15	Detergentes
10-18	Solubilizadores

Mientras más viscosa se hace la emulsión menos se recomienda una mezcla porque con la mezcla se puede bajar el HLB a un valor mucho menor de lo que se necesita. Se buscan HLB de valor bajo porque en emulsiones muy viscosas se usa exceso de tensoactivo lipofílico pues la viscosidad alta generalmente la da el aceite.

Una ventaja importante de usar mezclas de tensoactivos es que en ese caso se pueden tomar en cuenta las propiedades del aceite y no sólo las del agua (o viceversa). También es importante que con una mezcla de tensoactivos se pueda obtener un HLB específico considerando en todo momento las afinidades de los tensoactivos con las distintas sustancias de la emulsión [22].

Para una mezcla de emulsionantes A y B con valores de HLB “a” y “b” respectivamente, el porcentaje de cada uno que es necesario mezclar para obtener un HLB total de “x” viene dado por:

$$\%A=100*\left[\frac{(x-b)}{(a-b)}\right] \quad \%B=100-\%A \quad (3.1)$$

Las mejores mezclas de tensoactivos son aquellas en que hay un tensoactivo lipofílico y otro tensoactivo hidrofílico.

Así como cada tensoactivo tiene su propio HLB, cada sustancia que se puede usar para crear una emulsión tiene un HLB requerido, que es el HLB que debería tener el tensoactivo para poder emulsionar esa sustancia. Esto no quiere decir que cualquier tensoactivo con ese HLB funcione para esa sustancia, sino que también hay que considerar la estructura química tanto del tensoactivo como los de las sustancias que se van a incorporar en la emulsión.

El HLB requerido sirve para una determinada emulsión, es decir para una emulsión de ciertas características con una concentración determinada de aceite o agua, así como con una cierta viscosidad, etc. Así también, se infiere que para cambiar este tipo de características de una emulsión se puede variar el HLB.

También hay mezclas que consideran un tensoactivo de un tipo y el otro tensoactivo de otro tipo. Sin embargo, el parámetro más importante a la hora de elegir un tensoactivo ó mezcla de tensoactivos es el HLB. En el caso

de tensoactivos iónicos hay que considerar que aunque la proporción relativa de la parte hidrofílica es baja, la ionización hace que la molécula en sí sea más hidrofílica, luego no se puede asignar un HLB de manera tan directa como en el caso de los tensoactivos no iónicos.

3.10. Estabilidad y Factores de ruptura de las Emulsiones

Se pueden citar varios ejemplos de sistemas estables de emulsiones que ocurren naturalmente tales como: la leche, emulsiones en la industria farmacéutica, de alimentos, de cosméticos, emulsiones asfálticas etc.

La estabilidad de una emulsión es la propiedad más importante, y el sistema no será clasificado como emulsión sino cumple con un mínimo de estabilidad. Se mide por la velocidad con la cual las gotas de la fase dispersa se agrupan para formar una masa de líquido cada vez mayor que se separa por gravedad. Después de algún tiempo el sistema se separa en tres zonas: una central que contiene nata ó emulsión de alto contenido de fase interna y dos fases separadas: la interna (coalescida) y la externa (clarificada).

En general, se representa la estabilidad por el tiempo de conservación sin ruptura de una emulsión en condiciones normales de almacenaje, aunque también hay pruebas aceleradas de estabilidad por ejemplo: aumentando el efecto gravitacional, centrifugación y determinando la velocidad de separación de las dos fases. La estabilidad a temperaturas elevadas, a los

agentes químicos, y la resistencia a la acción mecánica son otras pruebas importantes.

Sin embargo los dos factores más importantes para la estabilidad de las emulsiones son:

- La existencia de una película interfacial alrededor de las gotas dispersas.
- Baja tensión superficial, debida a la presencia de tensoactivos que adsorben positivamente en la interfase.

La principal dificultad en el estudio experimental de la ruptura de una emulsión, es el aislamiento de los procesos involucrados como son: sedimentación o creación de nata, floculación y coalescencia.

En la práctica estos procesos pueden ocurrir simultáneamente, lo cual dependerá básicamente de las constantes de velocidad de cada proceso, excepto la coalescencia que se produce después de la floculación ó sedimentación; además las constantes de velocidad de estos procesos son dependientes, así la sedimentación dependerá de que tanto la floculación y la coalescencia hayan ocurrido en alguna etapa del proceso de separación.

Las emulsiones poseen energía interfacial, por esto, son termodinámicamente inestables. El proceso de ruptura de las emulsiones puede ocurrir mediante tres mecanismos de inestabilidad diferentes[23]: sedimentación, floculación y coalescencia. En la Fig. 3.10 se muestra una representación gráfica de cada uno de estos procesos.

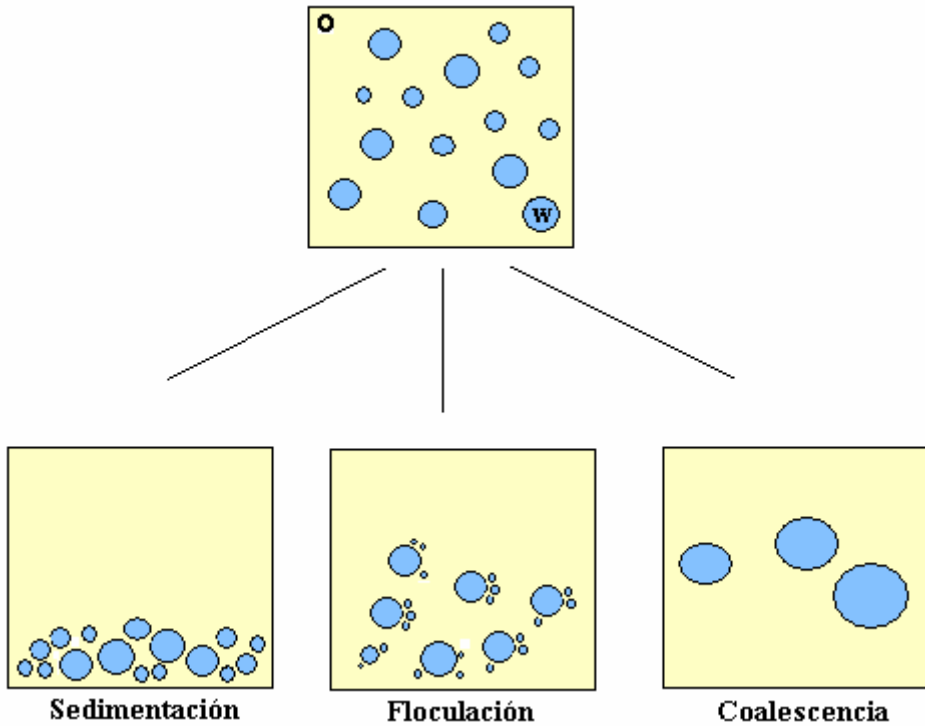


Fig. 3.10 Ejemplos de mecanismos que contribuyen a la inestabilidad de las emulsiones del tipo W/O

En la práctica estos procesos pueden ocurrir simultáneamente, la excepción es la coalescencia que se produce después de la floculación o sedimentación. La complejidad de la física de las emulsiones es debida a que se está manejando física aplicada a dos niveles, a un nivel de gota semimacro y además a un nivel molecular, como por ejemplo en sedimentación y floculación las fuerzas son grandes comparadas con las fuerzas a nivel molecular.

3.10.1. Sedimentación

La gota se desplaza en el campo de gravedad por el empuje de Arquímedes, según el proceso llamado sedimentación (separación espontáneamente de las fases). Este fenómeno es explicado por la Ley de Stoke, que permite calcular la velocidad de asentamiento de la gota v , que se expresa a continuación[24]:

$$v = \frac{g * d^2 * (\rho_d - \rho_f)}{18 * \mu_f} \quad (3.2)$$

Dónde:

g : aceleración de la gravedad, d : diámetro de la gota, ρ_d : densidad de la gota, ρ_f : densidad del fluido, μ_f : viscosidad absoluta del fluido

Sin embargo la Ley de Stoke es valida solamente para una sola gota moviéndose lentamente, con Número de Reynolds < 1 . Para aplicarla a emulsiones debe ser modificada dado que varias gotas caen a la vez y existen interacciones entre ellas. Lo importante aquí no es el valor numérico sino el hecho de que la Ley de Stoke indica cuales son los factores importantes. Así se observa en la Ecuación 3.2, por ejemplo que la velocidad de asentamiento es proporcional al cuadrado del diámetro de la gota, es decir una emulsión puede ser estabilizada reduciendo el diámetro. Las gotas de una emulsión están generalmente en el rango de 10 a 150 μm .

La sedimentación es la primera etapa en la ruptura de una emulsión, prevenirla equivale a aumentar la estabilidad, sin embargo no totalmente

dado que la ruptura depende de más factores. El tiempo de sedimentación se puede aumentar teniendo en cuenta: La reducción del tamaño de las gotas, disminuyendo las diferencias de densidades entre los fluidos y aumentando la viscosidad de la fase externa.

3.10.2. Floculación

Cuando las gotas se acercan de la interfase a una distancia inferior a su diámetro (acercamiento debido a la sedimentación o al movimiento browniano), entonces empiezan a actuar varios fenómenos producidos por la vecindad de las dos interfases.

Por ejemplo:

- Las fuerzas de Van der Waals se suman a la gravedad para promover la atracción entre gotas.
- La presencia de tensoactivo adsorbido en la interfase resulta en fuerzas repulsivas de índole electrostático.

3.10.3. Coalescencia

Cuando dos gotas se ponen en contacto, se forma una película delgada entre ellas. La ruptura de esa película trae como consecuencia la coalescencia (combinación de gotas pequeñas para formar partículas grandes) sí las gotas están formadas del mismo líquido o al menos de líquidos inmiscibles, de lo contrario puede ocurrir la adhesión.

Para poder entender el comportamiento de las películas es necesario tener en cuenta dos aspectos; el primero la naturaleza de las fuerzas que

actúan a través de la película que determina la estabilidad termodinámica de dicha película y el segundo los aspectos cinéticos técnicos o mecánicos asociados con la variación local en el espesor de la película.

3.11. Técnicas de ruptura de Emulsiones

En muchos casos se producen emulsiones en forma espontánea y no pueden ser evitadas, se hace necesario romperlas para separar las fases, como por ejemplo en la industria petrolera, industria productora de aceites de consumo o en el tratamiento de vertidos industriales, entre otras.

En la producción y extracción de crudo se presentan emulsiones de tipo W/O de bajo contenido de fase dispersa, entre un 5 y 30%, sin embargo también se presentan emulsiones del tipo O/W que son menos frecuentes y son conocidas como emulsiones inversas.

Un método de separación empleado para emulsiones W/O es la aplicación de campos eléctricos a través de electrodos cargados, que inducen una carga sobre las gotas de agua lográndose la coalescencia. En algunos casos se someten a calentamiento convencional para disminuir su viscosidad, entonces el agua se sedimenta.

Si se tienen en cuenta los factores de preparación y formación de emulsiones, se debe prevenir la agitación mecánica fuerte, de tal forma que se evite un diámetro de partícula pequeño y la adición de sustancias que disminuyan la tensión interfacial.

La ruptura de la emulsiones se debe efectuar siguiendo dos pasos que pueden ocurrir simultáneamente o en separado; primero poner en contacto las gotas dispersas y encontrar un medio que permita que la gotas coalescan y la otra fase sea separada. Esto se puede lograr dejando en reposo la emulsión durante un tiempo, por lo que la fase dispersa se asienta en el fondo y allí las gotas entran en contacto. Sin embargo, cuando el contacto es forzado las gotas pueden que no se unan rápidamente si sus superficies están cargadas o si están cubiertas superficialmente por un tensoactivo.

La carga en las gotas se puede remover por adición de un material con carga opuesta, lográndose la neutralización y posterior coalescencia.

Otra técnica alternativa de separación es el *uso de las microondas*, que es el objetivo central de esta tesis. Ellas causan la desestabilización de la emulsión de dos formas:

- Aumenta de la temperatura de la emulsión lo cual hace que disminuya la viscosidad y se rompa la capa externa de las gotas permitiendo la coalescencia.
- Crecen las rotaciones moleculares dentro de la emulsión presentándose una reducción del potencial zeta, lo cual separa las gotas de agua y las partículas sólidas presentes, así como también el aceite.

3.12. Aplicaciones de las Emulsiones

La verdadera importancia de las emulsiones y la razón por la cual se estudian, sólo se puede apreciar a medida que se entiende la trascendencia que éstas tienen en la vida diaria (ver ejemplos en la Fig. 3.11).

La emulsión natural más importante que se conoce es la leche. Es una emulsión del tipo O/W con una baja concentración de aceite (4-5%). Los fosfolípidos presentes en la leche actúan como tensoactivos (tensoactivo natural), y las proteínas presentes también tienen cierto grado tensoactivo.

La leche tiene una propiedad muy importante y es que es transformable en varios productos consumibles por el hombre como por ejemplo crema (se forma mediante la separación, por sedimentación, de la leche en dos capas), queso, mantequilla (producida al batir la leche), etc. Todos estos productos también son emulsiones, la diferencia entre ellos es fundamentalmente el contenido de agua que tiene cada uno.

La leche tiene un porcentaje de agua de un 87,5%, la crema tiene un 54%, el queso tiene un 45% y la mantequilla tiene un 16% de agua (es una emulsión del tipo W/O).

La leche no es la única emulsión presente en la industria comestible, también son emulsiones algunos condimentos, salsas y embutidos. El tipo de tensoactivo más importante de estas emulsiones es los monoglicéridos producidos a partir de triglicéridos obtenidos de grasas animales y vegetales.

Industrias	Emulsiones
Alimenticia	
Petrolera	
Cosmética - Farmacéutica	
Sector Agrícola (pesticidas-herbicidas)	
Productoras de aceite de consumo (aceite de oliva y aceite de palma)	 <p style="text-align: center;"><i>OBTENCION ACEITE DE PALMA</i></p>
	 <p style="text-align: center;"><i>OBTENCION ACEITE DE OLIVA</i></p>

Fig. 3.11 Ejemplos de Emulsiones

Estos tensoactivos son lipofílicos, y también pueden actuar como agentes espumantes por lo cual también son utilizables en pastelería. Estas emulsiones son fáciles de obtener pues sólo se deben mezclar los ingredientes usando un agitador de alta velocidad.

Lo más importante de estas emulsiones es que deben cumplir con altas exigencias de estabilidad, puesto que deben durar varios meses considerando variaciones en la temperatura.

En general se pueden observar dos puntos importantes en las emulsiones de la industria alimenticia, por un lado se encuentra que la mayoría (si es que no todos) de los tensoactivos utilizados son del tipo natural y por otra parte, que el hecho de que la comida tenga una serie de aditivos influye en los tensoactivos luego no se puede confiar sólo en los parámetros discutidos anteriormente (HLB y tipo químico).

Otra industria importante donde se usan las emulsiones es la farmacéutica. Las emulsiones son transportadoras de materiales activos por lo que se pueden utilizar en esta área. El mecanismo por el cual transportan agentes medicinalmente activos es que éstas llevan el material activo en la fase dispersa de la emulsión mientras viaja por el cuerpo en la fase continua hasta el lugar objetivo donde se quiere que actúe, así el agente activo se ve protegido y no produce efectos secundarios en el cuerpo. Las sustancias que forman la emulsión deben ser seleccionadas muy cuidadosamente pues no pueden ofrecer ningún tipo de riesgo. Por ejemplo, el aceite que se use solamente puede ser parafínico o vegetal y los tensoactivos sólo pueden ser de tipo no iónico.

La eficiencia de estas emulsiones farmacológicas depende de las propiedades del tensoactivo, éste es el que controla el tiempo que se necesita para disolver el agente activo en el organismo. Por esto mismo, a veces es necesario incorporar algún aditivo para que ajuste las propiedades del tensoactivo según para lo cual se utilice. Los tensoactivos que se utilizan en estos casos, son generalmente no iónicos. Ejemplos concretos de emulsiones que se utilizan en esta área son emulsiones O/W para quimioterapia y emulsiones múltiples para el tratamiento de intoxicaciones.

Otro uso importante de las emulsiones es el que se aplica en el área de la cosmetología. La acción de estas emulsiones debe ser en la superficie de la piel (la epidermis). La piel contiene entre un 10% (en la superficie) y un 65% (en la capa más interna) de agua. El mecanismo de la penetración de los cosméticos a la piel aún no se conoce muy bien pero se cree que la emulsión se infiltra a través de los poros de los vellos, o por disolución o emulsificación por lípidos cutáneos.

Por estas razones, las emulsiones más usadas son las del tipo O/W pues se piensa que realza la penetración. Las condiciones que estas emulsiones deben cumplir son, primero que todo mantenerse estables por un largo período de tiempo y a través de un amplio rango de temperatura. También se espera que el cosmético de una sensación agradable al aplicarlo.

En el área de la agricultura, las emulsiones son utilizadas para transportar agentes activos a las plantas y la tierra. Las emulsiones más típicas en estos casos son las de tipo O/W.

El mecanismo general de acción consiste en que la emulsión entra en contacto con la hoja de la planta y luego penetra en la planta después de cruzar una cutícula cerosa. Otro mecanismo de acción es como agente de protección de las plantas, para lo cual, la emulsión se queda en la superficie de la planta. En ambos casos es importante que la emulsión se rompa rápidamente puesto que se quiere evitar que ésta se resbale, evapore, etc.

Típicamente estas emulsiones se esparcen sobre las cosechas desde altura con avionetas que liberan la emulsión en forma de spray, durante este proceso hay bastante agua que se evapora lo que facilita el quiebre de la emulsión. Esto también se ve enfatizado por el viento. Para evitar este problema hay que controlar el tamaño de las partículas manteniéndolas relativamente grandes (entre 1-3 μ m).

Los pesticidas se producen como concentrados emulsificables donde se encuentra el agente activo disuelto en el aceite junto con los tensoactivos. Luego, al agregarlo en los tanques (que contienen agua) por los cuales va a ser liberado se forma la emulsión O/W instantáneamente. Los tensoactivos que más se utilizan en esta industria son aniónicos (por ejemplo, dodecilsulfonato de calcio) y no iónicos. La cantidad óptima de tensoactivos en este caso es entre 0.5% y 1%.

Aunque las emulsiones han tenido variados usos desde hace mucho tiempo, el estudio de éstas es bastante reciente, luego es de esperar que a futuro las emulsiones tomen un rol más protagónico. Por ejemplo, se podrían crear lubricantes que favorecieran el medio ambiente. Esto se podría lograr haciendo lubricantes como emulsiones del tipo O/W, de esta manera

el motor liberaría vapor de agua más que aceites quemados. Y el aceite para lubricar podría ser la fase dispersa, en esta emulsión.

Para esto, sin embargo, sería necesario que el mismo motor fuera diseñado de tal manera que las partículas de aceite se pudieran adherir sin ningún problema a este para poder lubricarlo. Otra aplicación a futuro importante es el desarrollo de material médico muy sofisticado, como tejidos artificiales o medicamentos especializados que liberen el agente activo sólo en lugar objetivo de la enfermedad sin causar ningún tipo de efecto secundario y que se vaya liberando a una cierta velocidad, etc.

En muchos casos se producen emulsiones en forma espontánea como se menciona en el punto anterior y no pueden ser evitadas, y es necesario separar las fases para cumplir con las reglamentaciones medioambientales antes de depositarlas en los sistemas de alcantarillado y/o incorporarlas nuevamente en las diferentes etapas de los procesos industriales. Como por ejemplo en la industria petrolera, industria productora de aceites de consumo, etc.

Así pues, en el proceso de extracción de aceite de palma ocurre la formación de emulsiones aceite-agua (O/W), las cuales están presentes en las corrientes del proceso y son separadas mediante operaciones de clarificación, centrifugación y decantación que consumen un tiempo considerable del proceso para recuperar el aceite.

Los métodos tradicionales para separar este tipo de emulsiones incluye la aplicación de calentamiento, rompimiento microbiano,

centrifugación y adición química, muchos de los cuales no recuperan parte del producto comercial, sino solo proveen de separaciones parciales dejando grandes cantidades de producto.

Los calentamientos convencionales tienen problemas por la lenta transferencia de calor entre los lodos densos, acumulación de metales pesados de residuos sólidos en superficies de transferencia de calor y pérdida de volátiles. Los desémulsificantes químicos como las poliamidas, están sujetos a regulaciones de descarga en agua pública además puede que no tienen altos niveles en la separación de algunas emulsiones de lodos densos.

Una de las tecnologías exploradas científicamente en el tratamiento de emulsiones son las microondas cuyos resultados presentan una alternativa de separación efectiva, con tecnología limpia y libre de químicos o calentamiento convencional. Las investigaciones realizadas en el campo de la separación de emulsiones vía microondas han demostrado que se puede obtener una mejor recuperación de aceite con microondas, comparada con otros tratamientos que combinan temperatura y fuerzas centrífugas [25-27].

3.13. Bibliografía

- [1] P. C. Hiemenz and R. Rajagopalan, *Principles of colloid and surfaces chemistry*. New York: 3rd ed; Marcel Dekker, 1997.
- [2] M. T. Toral, *Fisicoquímica de Superficies y Sistemas Dispersos*. Bilbao: Urmo, 1973.
- [3] K. Shinoda and S. Friberg, *Emulsions and Solubilisation*. New York: Wiley, 1986.
- [4] R. J. Hunter, *Introduction to modern colloid science*. New York: Oxford University Press, 1993.
- [5] J. Lyklema, *Fundamentals of interface and colloid science, Vol. 1: Fundamentals*; . New York: Academic Press, 1991.
- [6] R. J. Hunter, *Foundations of colloid science*. New York: 2nd ed; Oxford University Press, 2001.
- [7] S. Ross and I. D. Morrison, *Colloidal systems and interfaces*. New York: John Wiley & Son, 1988.
- [8] D. Erickson, D.Li, and C. Werner, "An Improved Method of Determining the Zeta Potential and Surface Conductance," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 232, pp. 186-197, 2000.
- [9] R. J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science, Principals and Applications*. New York: Academic Press, 1981.
- [10] O. Stern, "The theory of the electrolytic double layer," *Z. Elektrochem*, vol. 30, pp. 508-516, 1924.
- [11] E. Dickinson and G. Stainsby, *Advances in Food Emulsions and Foams*. London: Elsevier Applied Science, 1988.

- [12] E. H. Lucassen-Reynders and K. A. Kuijpers, "The role of interface properties in emulsification," *Colloids Surf.*, vol. 65, pp. 175-184, 1992.
- [13] D. Myers, *Surfactant science and technology*. New York: 2nd ed.; VCH Publishers, 1992.
- [14] D. Myers, *Surfaces, interfaces, and colloids: Principles and applications*. New York: 2nd ed; Wiley-VCH, 1999.
- [15] M. Clausse and P. Becher, *Encyclopedia of Emulsion Technology*. New York: Marcel Dekker Ltd., 1985.
- [16] I. D. Morrison and S. Ross, *Colloidal Dispersions: Suspensions, Emulsions, Foams*. New York: Willey-Interscience, 2002.
- [17] P. Becher, *Emulsions: Theory and Practice*, 2nd ed. New York: Van Nostrand Reinhold Co., 1966.
- [18] W. Ostwald, *Kolloid Z.*, vol. 6, pp. 103-106, 1910.
- [19] J. W. McBain, *Colloid Science*. New York: Reinhold, 1950.
- [20] W. C. Griffin, "Classification of Surface Active Agents by HLB," *J. Soc. Cosmetic Chemists*, vol. 1, pp. 311-320, 1949.
- [21] W. C. Griffin, "Calculation of HLB values of non-ionic Surfactants," *J. Soc. Cosmetic Chemists*, vol. 5, pp. 249-355, 1954.
- [22] A. Chiralt, N. Martínez, and M. Camacho, *Laboratorio de coloides en alimentos*: Editorial UPV, 1998.
- [23] J. H. Clint, *Surfactant Aggregation*. New York: Chapman and Hall, 1991.
- [24] E. Dickinson, *An Introduction to Food Colloids*: Oxford University Press USA, 1992.

- [25] W. J. Klaila, "Method and apparatus for controlling fluency of high viscosity hydrocarbon fluids " U.S: 4067683, 1978.
- [26] J. R. J. Pare, "Microwave-assisted natural products extraction," U.S. : 5002784, 1991.
- [27] N. O. Wolf, "Use of microwave radiation in separating emulsions and dispersions of hydrocarbons and water " U.S: 4582629, 1986.

PROPIEDADES DIELECTRICAS



Capítulo 4.

Propiedades Dieléctricas

4.1. Introducción

Conocer las propiedades dieléctricas de los materiales que van a ser procesados a frecuencias de microondas es fundamental, para el diseño adecuado de dispositivos que funcionen a dichas frecuencias; con el fin de ser usados en aplicaciones industriales bien sea para calentamiento o control.

En los siguientes puntos se describe el mecanismo de polarización de la materia y se define la permitividad que es la medida de la capacidad de polarización del material bajo la acción de un campo externo, así como también la profundidad de penetración del campo dentro del material y la dependencia de las propiedades dieléctricas con la frecuencia.

En el capítulo se describen además las diferentes técnicas de medida de las propiedades dieléctricas, con sus ventajas e inconvenientes. También se hace un apartado para los diferentes modelos que permiten calcular las propiedades dieléctricas de emulsiones y su conductividad.

4.2. Polarización y permitividad compleja

Los materiales se componen normalmente de partículas con carga eléctrica dispuestas de tal modo que cualquier región macroscópica del material es eléctricamente neutra[1]. Cuando se aplica un campo eléctrico externo sobre el material, 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 por alineamiento dipolar que es la que ocurre a frecuencias elevadas (HF y microondas) (ver Fig. 4.1). La polarización adquirida compensa en parte el campo eléctrico del exterior, haciendo que aparezca un campo eléctrico en el interior del material.

Las propiedades dieléctricas determinan, de forma macroscópica, la interacción de la energía electromagnética con los materiales [1]. La propiedad dieléctrica más utilizada es la permitividad del material, que describe como se propagan las ondas electromagnéticas a través de él, la reflexión de las ondas desde la superficie del material y la atenuación de la energía al atravesarlo[2].

Su símbolo es ε y tiene unidades de F/m. Generalmente se utiliza su valor absoluto dividido por el de la permitividad del vacío, que es $\varepsilon_0 = 8.8542 \times 10^{12}$ F/m, convirtiéndose en una cantidad adimensional, que se denomina permitividad compleja (ó relativa) y se expresa como ε_r .

La permitividad compleja ε_r es una medida de la capacidad de polarización del material bajo la acción de un campo externo, es decir, si el

material es fácilmente polarizado o no. La polarización que se acaba de describir, es la provocada por el alineamiento de los dipolos del material, que es el fenómeno que predomina en la banda de microondas.

La permitividad relativa es una variable compleja, que se puede escribir como:

$$\varepsilon_r = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon'(1 - j \tan \delta) \quad (4.1)$$

Donde $\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$ se denomina tangente de pérdidas, y representa la relación entre la parte imaginaria y la real de la permitividad compleja.

La parte imaginaria de la permitividad ε'' , 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.

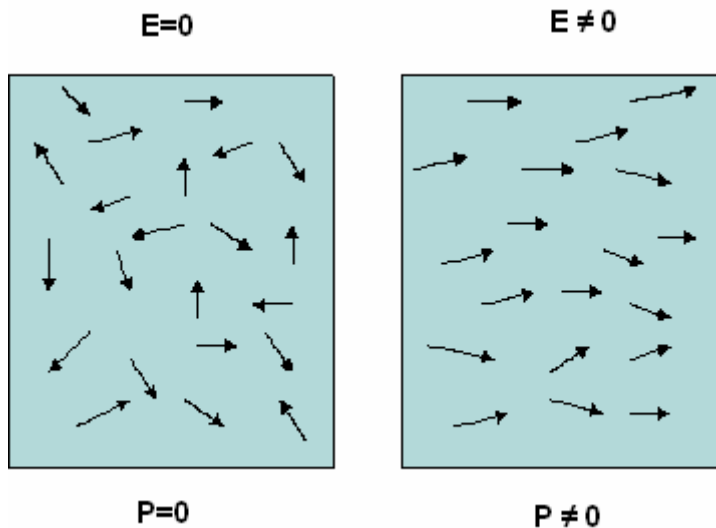


Fig. 4.1 Momento dipolar (P) adquirido por el alineamiento de los dipolos en un material ante la presencia de un campo eléctrico externo.

Representa, por lo tanto, las pérdidas o la absorción de la potencia que tiene el material. La pérdida de potencia de la señal se produce porque, a medida que el campo se va propagando por el material, la fricción producida por las cargas internas que se desplazan al ser polarizadas hace que la energía electromagnética se vaya convirtiendo gradualmente en calor.

El mínimo valor de ε'' es 0, que corresponde a un medio sin pérdidas. Las pérdidas del material incluyen dos efectos: el efecto de pérdidas debidas a la rotación dipolar y el efecto de pérdidas provocado por el movimiento de los iones libres (conductividad iónica). Ambos términos se agrupan en ε'' de la siguiente manera:

$$\varepsilon'' = \varepsilon_d'' + \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} \quad (4.2)$$

donde ε_d'' representa las pérdidas dipolares y σ las pérdidas por conductividad iónica del material en S/m, ω es la frecuencia angular en rad/s, y ε_0 la permitividad en el vacío (8.854187×10^{-12} F/m). Generalmente a frecuencias de calentamiento alrededor de 2.45 GHz la proporción de energía transformada en calor debido al movimiento de los iones libres es muy pequeña comparada con la contribución de las pérdidas dipolares, sin embargo las pérdidas iónicas pueden ser mayores en electrolitos, soluciones salinas, cristales y cerámicas a altas temperaturas.

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. El mínimo

valor de ϵ' es 1, que corresponde al vacío; el aire posee una permitividad de 1.0006 aproximadamente, y el resto de sólidos y líquidos posee una permitividad mayor que 1. Su valor depende de muchos factores diferentes: la densidad, la humedad, la temperatura, composición, microestructura, etc. Además, también es fuertemente dependiente de la frecuencia a la que se producen las variaciones del campo eléctrico al que esté sometido el material.

La permitividad afecta a la relación existente entre el campo eléctrico y el campo magnético de la onda que se propaga, es decir, provoca un cambio en la impedancia de la onda. Cuando una onda llega a la superficie de separación entre dos materiales de distintas permitividades, el cambio de impedancia provoca que parte de la onda se refleje en dicha superficie y que parte de la onda atraviese la superficie de separación y se propague a través del segundo medio.

Pero la permitividad del material no sólo afecta en el hecho de que parte de la energía se refleje, sino que la onda que continúa su propagación por el material, sufre también otros cambios. En primer lugar, una mayor ϵ' provoca que la velocidad de la onda disminuya, como se puede comprobar en la expresión de la velocidad de propagación (suponiendo que los medios son no magnéticos):

$$c = \frac{c_0}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad (4.3)$$

donde c_0 es la velocidad de la onda electromagnética en el vacío.

Y debido a esto, una menor velocidad supone que la longitud de onda en el material es menor cuanto mayor sea su permitividad (suponiendo que los medios son no magnéticos):

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad (4.4)$$

donde λ_0 es la velocidad de la onda electromagnética en el vacío.

4.3. Factor de propagación y profundidad de penetración

Muchos problemas en la ingeniería de microondas involucran el uso de las ecuaciones de Maxwell, a través de las cuales se puede derivar las ecuaciones de onda del campo electromagnético en la dirección de z [3].

$$\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \mu_r \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} \quad (4.5)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial z^2} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \mu_r \cdot \frac{\partial^2 H}{\partial t^2} \quad (4.6)$$

La solución que se considera aquí es de una onda plana para la cual el campo eléctrico se puede expresar de la siguiente forma:

$$E = E_{\max} e^{j\omega t - \gamma z} \quad (4.7)$$

Este es un campo periódico que viaja en la dirección de z , con un factor complejo de propagación dado por:

$$\gamma = j\omega(\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \mu_r \cdot \mu_0)^{\frac{1}{2}} = \alpha + j\beta \quad (4.8)$$

donde α es el factor de atenuación y β es el factor de fase. En la Fig. 4.2, se pueden ver las características esenciales de dicha propagación.

La onda se atenúa a medida que atraviesa el medio y por tanto la potencia disipada, la cual es una función de E^2 se reduce mucho más.

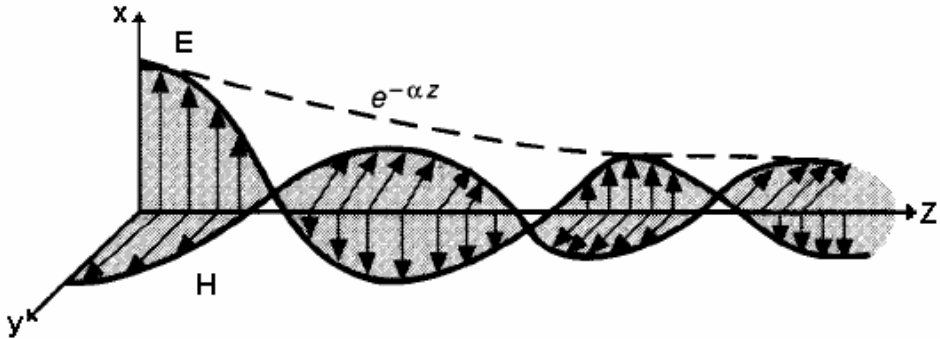


Fig. 4.2 Propagación de una onda electromagnética en dirección el eje z [1]

Para obtener una expresión de la atenuación del campo incidente se igualan la parte real y la parte imaginaria de la ecuación 4.8 quedando después de resolver para α y β y asumiendo $\mu_r = \mu'$

$$\alpha = \omega \left(\frac{\mu_0 \cdot \mu' \cdot \varepsilon' \cdot \varepsilon_0}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\left(1 + \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Np/m} \quad (4.9)$$

$$\beta = \omega \left(\frac{\mu_0 \cdot \mu' \cdot \varepsilon' \cdot \varepsilon_0}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\left(1 + \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} + 1 \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{rad/m} \quad (4.10)$$

Sustituyendo la ecuación 4.8 en la ecuación 4.7 se obtiene:

$$E = E_{\max} e^{-\alpha z} e^{j(\omega t - \beta z)} \quad (4.11)$$

El primer término exponencial da la atenuación del campo eléctrico, y por tanto la potencia disipada se puede expresar de la siguiente forma:

$$P \propto e^{-2\alpha z} \quad (4.12)$$

La profundidad de penetración de la potencia de microondas se define como la profundidad donde la potencia se reduce a $\frac{1}{e}$ de la potencia entrante en la superficie.

$$P_d = \frac{1}{2\alpha} \quad (4.13)$$

Sustituyendo la ecuación 4.9 en la ecuación 4.13 se obtiene la expresión general de profundidad de penetración P_d en metros (m) que se puede calcular por:

$$P_d = \frac{c_0}{2\pi f \sqrt{2\epsilon' \left(\sqrt{1 + \left[\frac{\epsilon''}{\epsilon'} \right]^2} - 1 \right)}} \quad (4.14)$$

donde c_0 es la velocidad de la luz en el vacío ($2,998 \times 10^8$ m/s) y f es la frecuencia. Después de obtener las propiedades dieléctricas la profundidad de penetración de la energía electromagnética en los materiales seleccionados se puede calcular a la frecuencia requerida.

A continuación se muestra una grafica típica de profundidad de penetración a una frecuencia de 2.45 GHz, en función del factor de pérdidas y la constante dieléctrica, que permite calcular aproximadamente la penetración de la onda electromagnética a esta frecuencia en un material.

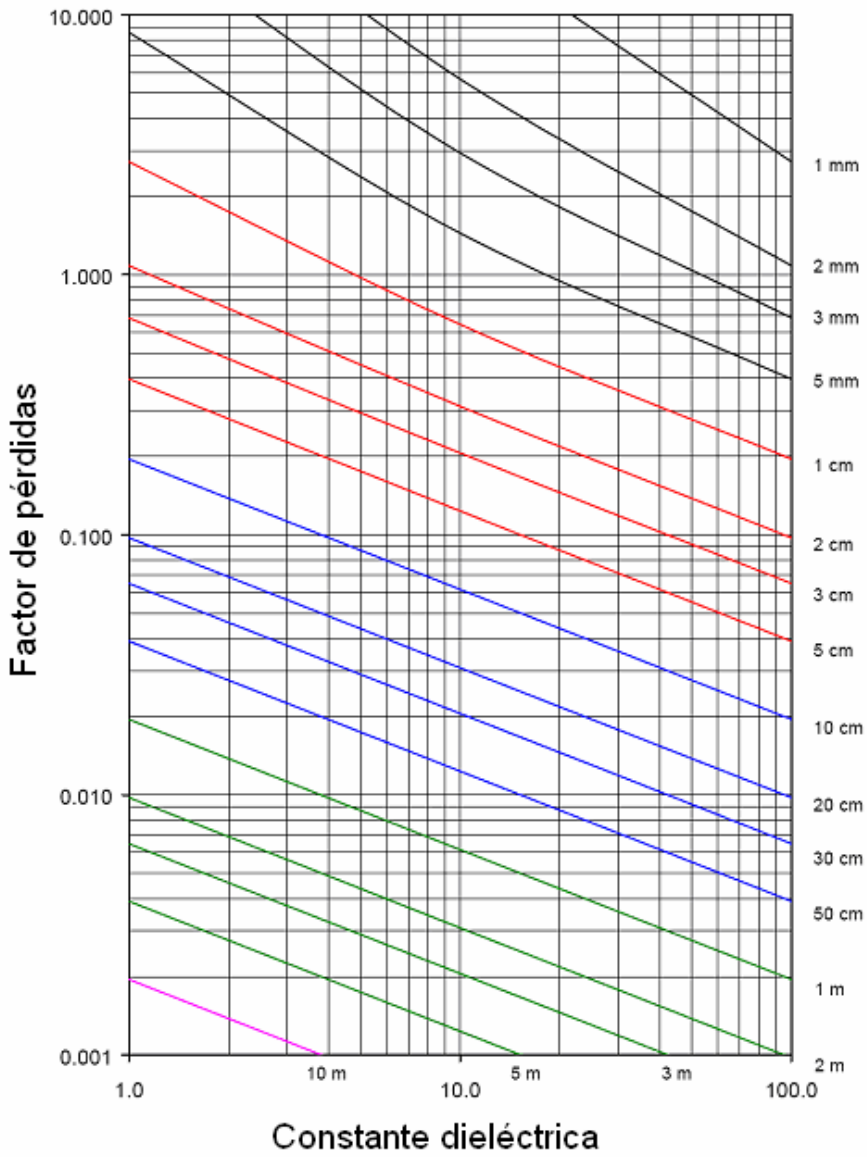


Fig. 4.3 Profundidad de Penetración en un material ($f = 2.45 \text{ GHz}$)

4.4. Efecto de la frecuencia en las propiedades dieléctricas

Como ya se ha visto, hay distintos mecanismos dieléctricos o efectos de la polarización que contribuyen a la permitividad total del material. Esto es debido a que los materiales contienen diferentes tipos de portadores de carga que pueden ser desplazados por la acción de un campo eléctrico. Los electrones pueden ser desplazados respecto al núcleo de los átomos, los átomos se desplazan en las moléculas, las moléculas se desplazan o giran adquiriendo un momento dipolar, y los iones libres se desplazan por el material provocando pérdidas y fricciones.

Los efectos de los distintos mecanismos se traducen en que las propiedades dieléctricas de los materiales presentan variaciones con la frecuencia del campo eléctrico externo que se les aplique.

Según el rango de frecuencias, será un mecanismo u otro el que contribuya al almacenamiento de energía en el material. En la figura siguiente se muestra una serie de resonancias en la respuesta dieléctrica del material. Estas tienen que ver con el fenómeno de relajación dieléctrica. Este mecanismo se pone en marcha cuando se retira el campo eléctrico que inducía un fenómeno de polarización en un material dieléctrico. Dicho material tarda un cierto tiempo en recuperar su desorden molecular inicial y por ello la polarización va decayendo exponencialmente con una constante de tiempo τ denominada tiempo de relajación. Se puede decir que τ es una medida de la movilidad que tienen las moléculas en el material.

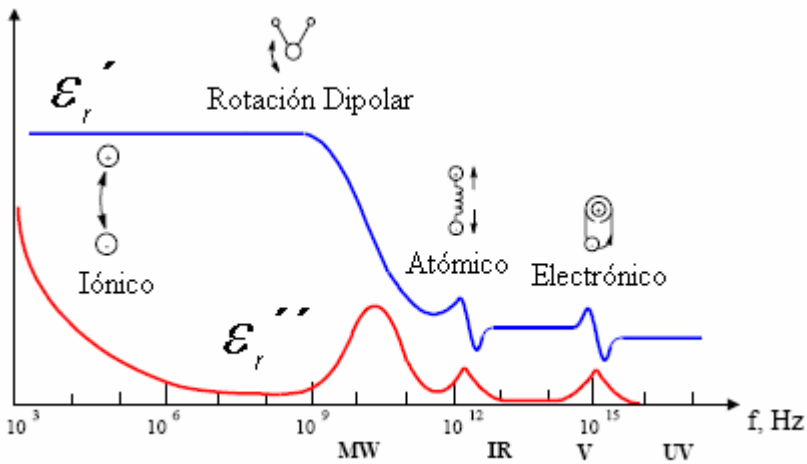


Fig. 4.4 Representación cuantitativa de la parte real e imaginaria de la permitividad en función de la frecuencia, en la que se muestran los efectos de los distintos mecanismos de polarización (www.agilet.com)

La frecuencia de relajación es la inversa del tiempo de relajación. Cuando la frecuencia a la que varía el campo eléctrico es menor a la frecuencia de relajación, los dipolos tienen tiempo suficiente para seguir las variaciones del campo eléctrico, y por eso la constante dieléctrica adquiere su máximo valor. Esto significa que toda la energía de la fuente externa se está almacenando en el material.

A medida que la frecuencia se va incrementando, los dipolos empiezan a ser incapaces de seguir el ritmo de las variaciones del campo eléctrico, y el momento dipolar se retarda respecto al campo eléctrico. Si la frecuencia sigue aumentando, llega a un punto en el que la variación del campo es tan rápida que los dipolos son incapaces de reorientarse según el campo, y dicha polarización deja de contribuir al almacenamiento de

energía en el material. Ello supone una disminución de la permitividad del material, así como un incremento en las pérdidas.

Las primeras ecuaciones teóricas que trataban la permitividad compleja de materiales polares puros fueron propuestas por Debye [4] en 1929, que llegó a la conocida ecuación:

$$\epsilon_r = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} - j \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4.15)$$

donde ϵ_∞ es el valor al que tiende la constante dieléctrica a frecuencias muy elevadas, ϵ_s es el valor de la constante dieléctrica estática (DC), ω es la pulsación angular, y τ es el tiempo de relajación.

La respuesta típica de un material con un único valor de τ se puede ver en la Fig. 4.5. La permitividad compleja se puede mostrar también en un diagrama complejo representando la parte real de la permitividad en función de la parte imaginaria. Esta forma de representación se denomina diagrama Cole-Cole [5, 6], y también puede apreciarse en la figura siguiente:

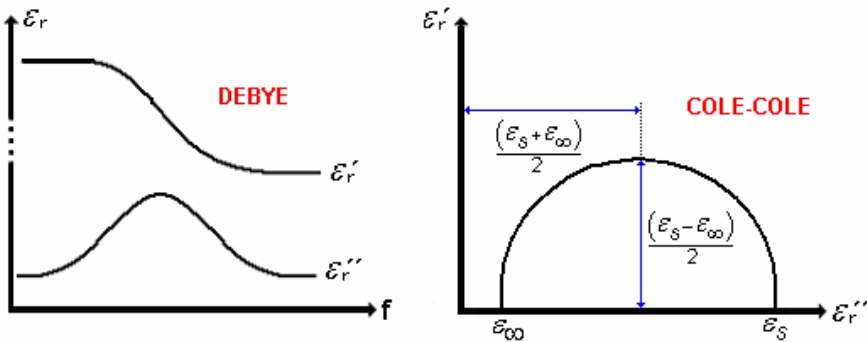


Fig. 4.5 Respuesta típica de un material polar. Representación cualitativa de la ecuación de Debye y diagrama Cole-Cole

4.5. Técnicas de medidas de propiedades dieléctricas

Las medidas de propiedades dieléctricas han ganado importancia desde hace unos años porque pueden ser utilizados para la supervisión no destructiva de las características específicas de materiales que experimenten cambios físicos o químicos en procesos de diferentes campos: Medicina [7-9], agricultura [10], vulcanizados de caucho [11, 12], medidas de porcentajes de humedad [13, 14], alimentos [15-17] etc.

Según la bibliografía hay varias técnicas para medir las propiedades dieléctricas de diferentes materiales, se pueden dividir en grupos según los principios en que se basan [18-22]. Sin embargo, antes de describir los distintos grupos, conviene mencionar las ventajas e inconvenientes que se obtienen al realizar la caracterización de los materiales con sensores en un rango de microondas, ya que es el margen de frecuencias que abarcan las medidas de esta investigación (ver Tabla 4.1).

Tabla 4.1 Ventajas y desventajas de los sensores de microondas

VENTAJAS	DESVENTAJAS
No requieren contacto físico con el material a medir, por tanto se pueden hacer medidas a cierta distancia sin interferir con el proceso industrial	A medida que la frecuencia de trabajo aumenta, los componentes electrónicos son más caros
Penetran un cierto volumen en los materiales, por tanto sus medidas no son sólo de superficie.	Los equipos que se utilizan para medir a frecuencias de microondas, deben ser calibrados separadamente para cada material.
Son insensibles a las condiciones ambientales	Los sensores son sensibles a más de una variable, y a veces es necesario realizar otras medidas para compensar dichas dependencias.
A los niveles de potencia utilizados en estos sensores las microondas no alteran la estructura molecular del material estudiado ya que se trata de radiación no ionizante.	Los sensores se diseñan normalmente para una aplicación específica, lo que muestra una aplicación global muy baja

Una vez mencionadas en forma general las características principales de los sensores de microondas, se puede realizar una clasificación de los grandes grupos de técnicas utilizadas para realizar medidas de la permitividad de los materiales.

Los principales grupos en los que se dividen son los siguientes: Placas paralelas, líneas de transmisión, sondas coaxiales, cavidades resonantes y técnicas de espacio libre. A continuación se realiza un resumen de las principales características de cada uno de ellos.

4.5.1. Placas paralelas

El método de placas paralelas consiste en intercalar una lámina delgada de material líquido o sólido entre dos electrodos construyendo un condensador, como se ve en la Fig. 4.6. Se suele utilizar un medidor LCR o un analizador de impedancia para medir el accesorio cargado. La constante dieléctrica ϵ_r' se determina a partir de la medida de la capacitancia (C) y el factor de pérdidas ϵ_r'' a partir de la medida del factor de disipación (D).

Aunque el método permite el cálculo automático de ϵ_r a partir de la capacitancia y del factor de disipación, y además es bastante preciso; su uso no se ha extendido mucho dado que tiene como inconveniente su limitado margen de frecuencia de trabajo (entre 40 kHz y 1.8 GHz) y la necesidad que las muestras a medir sean láminas planas y lisas[23].

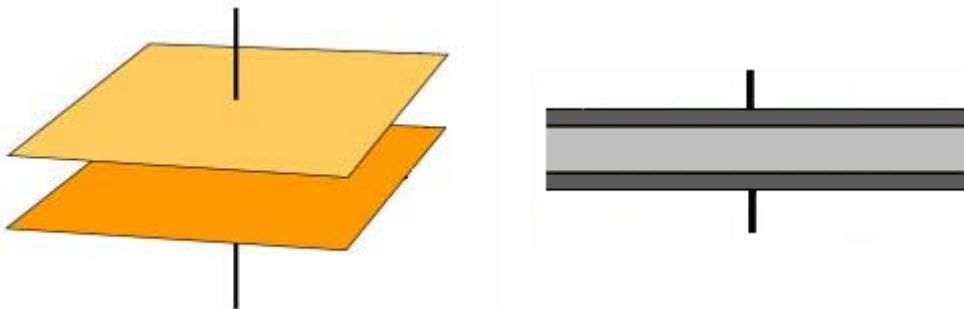


Fig. 4.6 Técnica de medida de placas paralelas

4.5.2. Líneas de transmisión

Otra forma de medir la permitividad de un material, es utilizarlo como parte de una línea de transmisión, y estudiar el comportamiento de los campos que se propagan por dicha línea. Generalmente tres tipos de línea de transmisión son usados: Guías rectangulares, líneas coaxiales ó líneas microstrip como se ven en la Fig. 4.7.

Con estos métodos se puede determinar tanto la permitividad ϵ_r como la permeabilidad μ_r que se calculan a partir de las medidas de la señal reflejada [3, 24, 25] (S_{11} y S_{22}) ó transmitida y refleja simultáneamente [26-31] (S_{21} y S_{12}) obtenidas generalmente con un Analizador de Redes.

A partir de estas medidas, la solución electromagnética nos lleva a ecuaciones transcendentales con múltiples soluciones, de las cuales solo una proporciona el valor correcto de permitividad buscado. Debido a esto, se requiere una estimación inicial o conocimiento previo de las propiedades dieléctricas de las muestras a medir. Este problema ha sido resuelto por Travelsi y Nelson [26] mediante el uso de medidas a diferentes frecuencias.

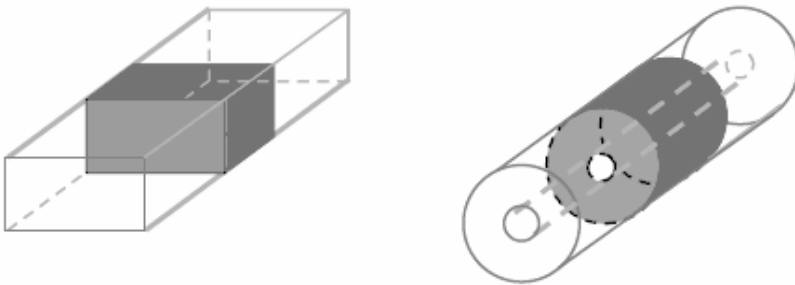


Fig. 4.7 Técnica de medida de líneas de transmisión

Otra limitación de estos métodos, tanto en reflexión como en transmisión que pueden reducir la precisión en los resultados, son los posibles huecos de aire que pueden aparecer entre la muestra y la línea, que exigen una preparación cuidadosa de la muestra [30].

En general, el método de línea de transmisión es más apropiado para materiales sólidos que permiten ser mecanizados de forma precisa para adaptarse en el interior de una guía o un coaxial con aire. Aunque es un método más preciso que la técnica de sonda coaxial, su resolución para materiales con pocas pérdidas es muy limitada debido a la incertidumbre en fase del Analizador de Redes[30].

4.5.3. Sonda Coaxial

La sonda coaxial terminada en abierto es básicamente una sección cortada de línea de transmisión. Las propiedades dieléctricas del material se obtienen situando la sonda en contacto directo con la cara plana de un sólido o sumergiéndola en un líquido o semisólido.

Cuando los campos que emergen por el final abierto de la sonda llegan al extremo y se encuentran con el material, produciéndose una discontinuidad, por lo que parte de ella se reflejará de nuevo hacia la fuente, mientras que otra parte de la señal seguirá hacia delante, y penetrará en el material (Ver Fig. 4.8). Una vez dentro del material, parte de la señal que se propaga va siendo absorbida por éste por tanto, la constante de propagación es distinta, ya que depende del material, así como su longitud de onda, etc.

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 en gran medida del material en que se halla inmerso el extremo de la sonda.

A partir del análisis de la señal reflejada (S_{11}) se puede calcular la permitividad compleja (ϵ_r)[32]. Un sistema de sonda coaxial típico está formado por un analizador de redes, una sonda coaxial y un ordenador externo que cuente con los programas necesarios.

Para que un material se pueda medir con éxito con una sonda coaxial, debe cumplir dos condiciones. En *primer lugar*, debe rellenar por completo el espacio infinito en el cual van a emerger los campos provenientes de la sonda. En *segundo lugar*, debe ser un material homogéneo. En la práctica, la primera condición no se puede cumplir nunca, sin embargo, es suficiente con que las señales que se lleguen a los bordes del material y se reflejen hacia la fuente, sean absorbidas suficientemente como para que su contribución a la potencia incidente en la fuente sea despreciable[33].

Las principales ventajas que se tiene al usar un sensor coaxial son: el amplio margen de frecuencias a las que se puede trabajar (de 1 a 20 GHz), el rango de permitividades y pérdidas que se pueden caracterizar, que queda cubierto en su totalidad, y por último, que no se necesita prácticamente ninguna preparación de la muestra para poder realizar las medidas, lo que permite una fácil implementación del sensor en entornos de temperatura o presión controladas, o la inserción del sensor para el control de procesos industriales sin que éste interfiera en dichos procesos.

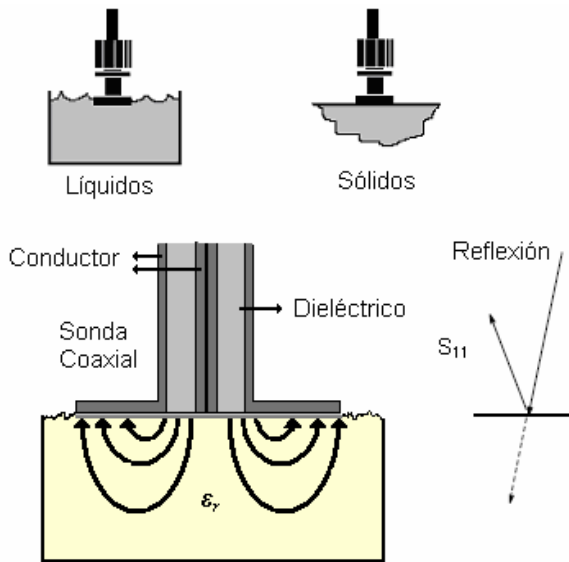


Fig. 4.8 Técnica de medida de sonda coaxial

También se presentan inconvenientes en la medida debido a la aparición de huecos de aire en la transición sonda-muestra, lo que afecta la precisión en la medida. Esto ha limitado el uso de esta técnica a materiales líquidos, semilíquidos ó sólidos[33-35].

4.5.4. Cavidades Resonantes

Esta técnica se basa en la utilización de resonadores de microondas total o parcialmente rellenos con el material cuya permitividad compleja se desea medir (Ver Fig. 4.9). Hay muchas estructuras posibles que actúan como resonadores (láminas, cilindros, cubos, esferas, etc.).

Cuando la muestra del material se introduce en el interior de la cavidad se produce una variación de la frecuencia de resonancia, así como

también del factor de calidad Q . A partir de los cambios experimentados por estos parámetros y mediante métodos perturbacionales o expresiones directas según el tipo de resonador o la forma de la muestra se puede calcular la permitividad compleja o la permeabilidad del material estudiado, para un valor de frecuencia específico (frecuencia de resonancia) [36-38].

Aunque las medidas obtenidas por este método suelen proporcionar valores precisos están limitadas por el tamaño y permitividad de las muestras, pues están sujetas a requerimientos de perturbaciones mínimas para poder estar en el ámbito de aplicación de las aproximaciones.

Para expandir su uso cuando los materiales no presentan muy bajas pérdidas se han obtenido algunos factores de corrección [38-40] a partir del análisis completo de algunos modos específicos en la cavidad.

Un sistema de medida que utilice esta técnica debe constar de un analizador de redes al cual se le conectaría la cavidad resonante (rectangular o cilíndrica) y un ordenador para procesar los datos obtenidos en las medidas.

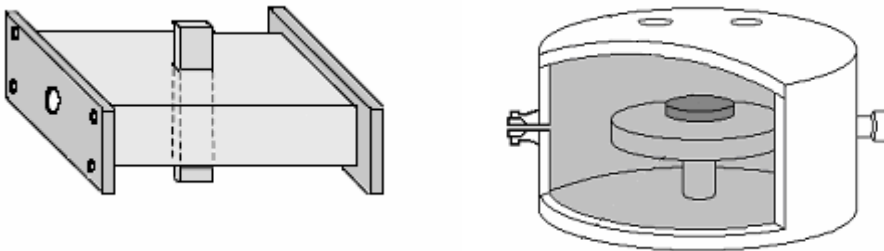


Fig. 4.9 Técnica de medida de cavidades resonantes

Dentro de los inconvenientes que presenta esta técnica de medida se pueden mencionar los siguientes: Suministra datos solo para una frecuencia y requiere que las muestras tengan una forma específica.

4.5.5. Técnica de espacio libre

Las técnicas de espacio libre utilizan antenas para enfocar la energía de microondas hacia una plancha del material sin que se necesite ningún accesorio (Ver Fig. 4.10). Se puede utilizar tanto en reflexión como en transmisión.

Los mismos algoritmos que se utilizan para la técnica de línea de transmisión se pueden aplicar para espacio libre. Estas técnicas son más apropiadas para muestras grandes, planas y delgadas que no pueden ser fácilmente situadas o que deben ser probadas a condiciones de alta temperaturas.

Es una técnica que no requiere contacto y generalmente no es destructiva. Sin embargo en la calibración hay que tener en cuenta consideraciones especiales, pues se deben usar patrones “sin conector”.

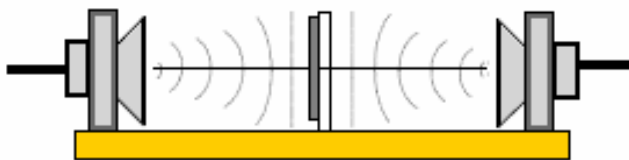


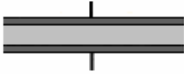
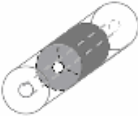

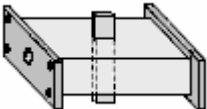

Fig. 4.10 Técnicas de medida de espacio libre

Una vez descritas las distintas técnicas de medida, la selección depende de muchos factores entre los que se destacan: el margen de frecuencia de interés, el valor esperado de ε_r , la precisión de la medida requerida, propiedades del material (homogéneo, isotrópico etc), la forma del material, temperatura, costo etc. Dos factores muy importantes para seleccionar el método de medida adecuado son: el margen de frecuencias a las cuales se desea medir las propiedades dieléctricas y las características del tipo de material.

Respecto al primer factor mencionado, por ejemplo la técnica de placas paralelas es empleada en un margen de frecuencias bajo (40 KHz y 1.8 GHz) comparado con las técnicas de sonda coaxial y líneas de transmisión que se pueden emplear en un amplio margen de frecuencias por encima de 0.1 GHz. Sin embargo las técnicas que permiten las frecuencias más altas son las cavidades resonantes y las de espacio libre (hasta 100 GHz), pero se debe aclarar que la técnica de cavidad resonante solo suministra datos para un valor de frecuencia.

Para el segundo factor mencionado, el tipo de material, se encuentra que algunas de las técnicas requieren una preparación más exigente o no de la muestra para ser medida. Por ejemplo la técnica de sonda coaxial es apropiada para líquidos o semisólidos y solo se requiere que sean de superficie lisa. La técnica de cavidades resonantes requiere formas más concretas y la técnica de placas paralelas requiere necesita una lámina plana y delgada. En la Tabla 4.2 se presenta un resumen de las principales ventajas y e inconvenientes de cada método de medida.

Tabla 4.2 Ventajas e inconvenientes de los principales métodos de medida de propiedades dieléctricas

Método de Medida	Ventajas	Inconvenientes
<p>Placas Paralelas</p>  <p>Propiedades Dieléctricas: ϵ_r</p>	<ul style="list-style-type: none"> • <u>Muestras:</u> láminas delgadas y lisas • Se calcula la ϵ_r' a partir de la conductancia (C) y ϵ_r'' a partir del factor de disipación (D) 	<ul style="list-style-type: none"> • Baja Frecuencia (40 kHz a 1.8 GHz)
<p>Líneas de Transmisión</p>  <p>Propiedades Dieléctricas: ϵ_r, μ_r</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Amplio margen de frecuencias (0.1 a 110 GHz). • Adaptable a las técnica de espacio libre 	<ul style="list-style-type: none"> • Requiere la mecanización de las formas de las muestras. • Resolución limitada para bajas pérdidas
<p>Sonda Coaxial</p>  <p>Propiedades Dieléctricas: ϵ_r</p>	<ul style="list-style-type: none"> • No requiere preparación de la muestra. Ideal para líquidos, semilíquidos y sólidos. • Amplio margen de frecuencias de 1 a 20 GHz 	<ul style="list-style-type: none"> • Requiere un grosor de muestra > 1 cm • Los sólidos deben tener la superficie plana • No es apropiado para materiales con alta ϵ_r' y baja ϵ_r''
<p>Cavidades Resonantes</p>  <p>Propiedades Dieléctricas: ϵ_r, μ_r</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Ideal para muestras de tamaño pequeño • Muy sensible para materiales con bajas pérdidas • Es muy preciso 	<ul style="list-style-type: none"> • Requiere formas precisas de las muestras • Suministra datos para un valor de frecuencia • Análisis complejo
<p>Espacio Libre</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Ideal para planchas planas • Puede usarse a altas temperaturas 	<ul style="list-style-type: none"> • Solo se puede utilizar en muestras planas de espesor conocido • Gran tamaño de muestras

4.6. Constante dieléctrica de las emulsiones

Considerando la emulsión como un sistema heterogéneo, conformado por dos componentes inmiscibles: agua y aceite, numerosas fórmulas han sido propuestas para determinar la permitividad en este tipo de sistemas. Maxwell fue el primero en considerar las propiedades dieléctricas en medios heterogéneos en 1888 y obtuvo la expresión de la constante dieléctrica de una mezcla estática basándose en consideraciones macroscópicas[41].

Las primeras investigaciones realizadas se basaron en la suposición de que la constante dieléctrica de una emulsión debe ser una función lineal de las constantes dieléctricas de los dos componentes (fase externa e interna) y de sus concentraciones de volumen. Fricke y Curtis [42] discutieron dichas afirmaciones, dado que si un dieléctrico disperso en agua se somete a un campo eléctrico, una parte de la corriente pasa a través del sistema en las interfases y se polariza en parte, por lo tanto las propiedades dieléctricas de tales sistemas son diferentes de las que se podrían esperar de las fases individuales.

Hanai, reportó la existencia de un problema dado que se presenta una dispersión dieléctrica procedente de la polarización interfacial[43, 44]. Así, las constantes dieléctricas determinadas a bajas frecuencias tendrían un valor diferente de aquellos valores límites de alta frecuencia. Rayleigh [45] mostró que para una colocación regular de las partículas esféricas en una formación rectangular, la constante dieléctrica está dada por:

$$\varepsilon = \varepsilon_m \left[1 + \frac{3\phi}{\frac{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m}{\varepsilon_p - \varepsilon_m} - \phi - 1.65 \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + \frac{4}{5}\varepsilon_m} \phi^{10/3}} \right] \quad (4.16)$$

Donde ε_m , ε_p y ε son las constantes dieléctricas del medio continuo, las partículas dispersas y el sistema de dispersión, respectivamente, y ϕ es la fracción de volumen de la fase dispersa.

En sistemas diluidos donde $\phi \ll 1$, el término que contiene $\phi^{10/3}$ se puede despreciar. La ecuación 3.16 se reduce a:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m} \phi \quad (4.17)$$

que se atribuye a Wiener [46].

Extendiendo la ecuación 3.17 a sistemas más concentrados, Bruggeman[47] obtuvo el resultado:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_p}{\varepsilon_m - \varepsilon_p} = (1 - \phi)^{1/3} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_m}} \quad (4.18)$$

En 1952, Böttcher[48] empleando la suposición de que lo que rodea a una partícula esférica puede considerarse un dieléctrico continuo, dedujo la siguiente relación:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{3\varepsilon} = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon} \phi \quad (4.19)$$

Fradkina[49], basando su cálculo en consideraciones teóricas anticipadas por Frenkel [50] ha demostrado que la constante dieléctrica debe darse por:

$$\varepsilon = \varepsilon_m \left[1 + 3\phi \left(\frac{(1 - \alpha)}{(1 + 2\alpha)} \right) \right] \quad (4.20)$$

Donde α es una función cuyo valor depende de la doble capa eléctrica que rodea la gota. Fradkina [49] demostró además que para una solución acuosa no muy diluida de electrolitos dispersos en petróleo si $\alpha = 0$ la ecuación 4.20 se puede expresar como:

$$\varepsilon = \varepsilon_m (1 + 3\phi) \quad (4.21)$$

Donde se puede observar que la constante dieléctrica depende únicamente del contenido en agua de la emulsión y no del contenido en electrolito de la fase agua o el grado de dispersión.

Hanai [43, 44] ha estudiado ampliamente las propiedades dieléctricas de las emulsiones. Reporta en el caso de las emulsiones agua en aceite complicaciones por la presencia de dispersión dieléctrica, sin embargo

afirma que la constante dieléctrica que limita (alta frecuencia) estará dada por la ecuación 4.18 de Bruggeman[47].

Expresiones para la constante dieléctrica de una mezcla en el caso de tener un array cúbico de dispersiones esféricas de tamaño uniforme fue obtenido por Rayleigh [45] como se ve en la ecuación 4.16, este trabajo fue mejorado por Runge [51],y Meredith y Tobias [52, 53] quienes incluyeron términos mas altos en el potencial de campo electrostático y obtuvieron una expresión más rigurosa (ver ecuación 4.22). Esta ecuación tiene una debilidad y es que diverge en cercanías del umbral de empaquetamiento ($\phi=0.7$).

Aunque estos modelos se desarrollaron para campos estáticos ha sido demostrado que también se pueden aplicar a frecuencias más altas siempre que el tamaño de la dispersión sea mucho menor que la longitud de onda utilizada[54], como ocurre en esta investigación.

$$\varepsilon = \varepsilon_m \left[\frac{\frac{2\varepsilon_p + \varepsilon_m}{\varepsilon_p - \varepsilon_m} - 2\phi + 0.409 \frac{2\varepsilon_p + \varepsilon_m}{4\varepsilon_p + 3\varepsilon_m} \phi^{\frac{7}{3}} - 2.133 \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{4\varepsilon_p + 3\varepsilon_m} \phi^{\frac{10}{3}}}{\frac{2\varepsilon_p + \varepsilon_m}{\varepsilon_p - \varepsilon_m} + 0.409 \frac{2\varepsilon_p + \varepsilon_m}{4\varepsilon_p + 3\varepsilon_m} \phi^{\frac{7}{3}} - 0.906 \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{4\varepsilon_p + 3\varepsilon_m} \phi^{\frac{10}{3}}} \right] \quad (4.22)$$

Donde ε_p es la constante dieléctrica compleja de la fase dispersa, ε_m es la constante dieléctrica compleja de la fase continua, ϕ es la fracción de volumen de la fase dispersa y ε es la constante dieléctrica compleja de la emulsión. La región de microondas se ha escogido porque esta distante de

los fenómenos de relajación debidos a la polarización interfacial y porque incluye la frecuencia de calentamiento estándar.

4.7. Conductividad de las emulsiones

Esta propiedad es importante dado que proporciona información para identificar las emulsiones W/O y O/W. Se puede esperar que las emulsiones aceite en agua presenten una alta conductividad, en cambio las emulsiones con fase continua agua poca o ninguna conductividad.

Desde el punto de vista teórico, el estudio de la conductividad tiene mucho en común con la constante dieléctrica. Wagner [55] ha deducido el resultado:

$$\frac{\sigma - \sigma_m}{\sigma + 2\sigma_m} = \frac{\sigma_p - \sigma_m}{\sigma_p + 2\sigma_m} \phi \quad (4.23)$$

donde σ_m , σ_p , σ son las conductividades eléctricas del medio continuo, la fase dispersa y la dispersión, respectivamente, ϕ es la fracción de volumen de la fase dispersa. Esta es similar en la forma a la ecuación de las constantes dieléctricas de Wiener [46] (ecuación 4.17).

La ecuación 4.17 es válida para fracciones de volumen (ϕ) bajos y las partículas dispersas sean esferas. Frike [42] dedujo una relación más general para la conductividad efectiva de las dispersiones diluidas que contienen partículas elipsoidales:

$$\sigma = \sigma_m - \frac{\phi(\sigma - \sigma_p)}{3(1-\phi)} \sum_{i=1} \frac{\sigma_m}{\sigma_m(1-L_i) + k_p L_i} \quad L_i = 1, 2, 3.. \quad (4.24)$$

Donde las L_i se refieren a integrales elípticas de segunda clase y son funciones de las longitudes de los ejes semiprimales (a,b,c) de los elipsoides. Las soluciones son obtenidas cuando $b=c$, esto es cuando las partículas son esferoides. Para el caso de esferas, la ecuación resulta ser idéntica a la ecuación 4.22.

En forma análoga a esta relación para la constante dieléctrica, Bruggeman[47] dedujo la relación entre las conductividades de fase y el volumen de fase.

$$\frac{\sigma - \sigma_p}{\sigma_m - \sigma_p} \left(\frac{\sigma_m}{\sigma} \right)^{\frac{1}{3}} = 1 - \phi \quad (4.25)$$

Meredith y Tobías [53] examinaron la conductividad de emulsiones tanto aceite en agua como agua en aceite. Encontraron que para volúmenes de fase interna $\phi > 0.2$, ni la ecuación (4.24) ni la (4.25) son satisfactorias. Para una emulsión más concentrada estos autores deducen el siguiente resultado:

$$\frac{\sigma}{\sigma_m} = \left(\frac{2 + 2X\phi}{2 - X\phi} \right) \left(\frac{2 + (2X - 1)\phi}{2 - (X + 1)\phi} \right) \quad (4.26)$$

Donde $X = \frac{(\sigma_p - \sigma_m)}{(\sigma + 2\sigma_m)}$. Si las esferas de la fase dispersa son no conductoras, la ecuación 4.26 se reduce a:

$$\frac{\sigma}{\sigma_m} = \frac{8(2 - \phi)(1 - \phi)}{(4 + \phi)(4 - \phi)} \quad (4.27)$$

Si la conductividad de la fase dispersa es mucho mayor que la fase continua, esto es, $\sigma_p \gg \sigma_m$ la ecuación 4.27 se reduce a:

$$\frac{\sigma}{\sigma_m} = \frac{(1 + \phi)(2 + \phi)}{(1 - \phi)(2 - \phi)} \quad (4.28)$$

Sin embargo, Hanai [43] encontró que para las emulsiones O/W, la ecuación de Bruggeman[47] era satisfactoria para todas las concentraciones. Para estas emulsiones $\sigma_m \gg \sigma_p$, la ecuación 4.25 se reduce a:

$$\frac{\sigma}{\sigma_m} = (1 - \phi)^{\frac{3}{2}} \quad (4.29)$$

En el caso de emulsiones W/O donde se encuentran efectos de dispersión dieléctrica, no es suficiente esta relación simple. Hanai [44] calcula la conductividad, determinada a frecuencias elevadas, en términos de las constantes dieléctricas, en la forma:

$$\frac{\sigma}{\sigma_p} = \frac{3\varepsilon(\varepsilon - \varepsilon_m)}{(\varepsilon_p + 2\varepsilon)(\varepsilon_p - \varepsilon_m)} \quad (4.30)$$

Donde la constante dieléctrica de la emulsión ε , es la constante dieléctrica de alta frecuencia.

4.8. Calentamiento por microondas

Al aplicar ondas electromagnéticas a los materiales a frecuencias de microondas, ocurren movimientos de las moléculas polares o de los iones cargados eléctricamente. Los movimientos pueden ser de traslación (en el caso de cargas libres) o de rotación y vibración (en el caso de cargas enlazadas). Este último factor se refiere a la pérdida de energía electromagnética por parte de las ondas electromagnéticas cuando son absorbidas por sustancias disipativas (conocidas como dieléctricos).

Estos desplazamientos producen diferentes tipos de calentamientos, entre los que están: rotación dipolar, calentamiento resistivo, calentamiento electromagnético y calentamiento dieléctrico. Dependiendo del material el calentamiento puede deberse a uno o a la combinación de varios, lo cual es lo más usual en la práctica [56-58].

La rotación dipolar funciona sobre moléculas polares eléctricamente neutras con cargas eléctricas positivas y negativas separadas espacialmente. La fricción molecular resultante genera calor de forma instantánea, con la característica especial que se trata de un calor uniforme a través de todo el volumen del material.

El calentamiento resistivo influye en conductores o semiconductores con resistividades relativamente altas.

El calentamiento electromagnético se produce cuando materiales que poseen propiedades de susceptibilidad magnética elevada se exponen a energía de microondas. En presencia de campos alternos, los polos

magnéticos de estos materiales producen rotaciones similares a las moléculas polares.

Finalmente, el calentamiento dieléctrico es función de la rotación dipolar y del calentamiento resistivo. Los efectos de relajación determinan las propiedades dieléctricas y el factor de pérdidas de los materiales los cuales producirán calor interno.

Si se parte de la integración del vector de Pointing, el paso de energía de un campo electromagnético al material sobre el que incide se produce a través de la absorción de potencia debido a la parte imaginaria de la permitividad ε'' . Las interacciones con el campo magnético son pequeñas (despreciables) si se trabaja a altas frecuencia. La potencia medida disipada por unidad de volumen esta dada por:

$$Q_{gen} = -\frac{1}{2} \int_s \operatorname{Re}(E \times H) \cdot dS' = -\frac{1}{2} \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' \int_v (E^* \cdot E) dV = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' |E_{rms}|^2 \quad (4.31)$$

Esta absorción de energía produce una fuente de calor interno localizado que incluso puede provocar en el material una transformación de su estructura como puede ser la vaporización, la reacción, la fusión ó simplemente un calentamiento. La transformación puede ser un proceso térmico, donde ésta se induce enteramente por la variación local de temperatura, otro tipo de proceso en el que la presencia del campo electromagnético inicia la transformación indirecta, o una combinación de ambas. En cualquier caso, la dependencia de las propiedades dieléctricas

con la temperatura acopla las ecuaciones electromagnéticas con las termodinámicas.

Internamente, la deposición de energía está limitada por la profundidad de penetración del campo dentro del material (ver punto 4.3). A frecuencias de microondas este valor debe ser del mismo orden de magnitud que los materiales a procesar.

Al aparecer esta fuente de energía en el interior del material modifica las ecuaciones del calentamiento convencional. Ahora se encontrará en el primer término de la ecuación del balance de energías de Fourier el término de Q_{gen} debido a la aplicación de microondas [59].

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot (k \nabla T) = Q_{gen}(x, y, z, t) \quad (4.32)$$

donde T es la temperatura, ρ la densidad, C_p es el calor específico del material y k la conductividad térmica.

El primer término de la parte izquierda de la ecuación 4.32 es la velocidad de cambio de la energía térmica interna, y el segundo representa la transferencia de calor por conducción de Fourier.

Como se puede observar en estas ecuaciones, la temperatura depende de la variación del campo eléctrico aplicado, con lo cual normalmente la temperatura del material no será constante del todo y variará con la distribución de campo eléctrico. Si suponemos un campo eléctrico uniforme,

con lo cual la variación de temperatura con el espacio no existe, la ecuación 4.32 queda de la siguiente manera:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = P_{microondas} \quad (4.33)$$

Si se observa esta ecuación, se deduce que la temperatura del material aumentará cuando la potencia absorbida sea distinta de cero, mientras que cuando permanezca nula queda estable. En la realidad, esto no ocurre ya que en esta ecuación no se ha tenido en cuenta la convección que siempre tiene lugar en mayor o menor medida. El efecto de la convección se refleja en la siguiente expresión:

$$V \rho C_p \frac{dT_m}{dt} + hS(T_m - T_{amb}) = P_{abs} \quad (4.34)$$

donde h es el coeficiente de convección, S es la superficie de convección, V es el volumen del material a calentar, T_m es la temperatura del material, P_{abs} es la potencia de microondas absorbida en W y T_{amb} es la temperatura del ambiente que rodea al material.

Teniendo en cuenta todas las suposiciones expuestas anteriormente y resolviendo la ecuación anterior la temperatura del cuerpo en función del tiempo y la potencia absorbida queda así:

$$T(t) = \frac{P_{abs}}{hS} + T_{amb} + (T_0 - T_{amb} - \frac{P_{abs}}{hS}) e^{-\frac{hS}{\rho C_p} t} \quad (4.35)$$

donde T_0 es la temperatura inicial del material.

Cuando se aplica microondas a un material aumentara su temperatura siguiendo las ecuaciones anteriores. Al mismo tiempo que aumenta la temperatura el factor de perdidas del material aumentará y por consiguiente la potencia absorbida también ya que como se ve en la ecuación 4.31 depende del valor del factor de perdidas y del campo eléctrico.

Al utilizar las microondas en procesos de calentamiento de materiales, sufren un proceso de calentamiento completamente diferente del experimentado al hacerlo por calentamientos convencionales. A continuación mencionaremos algunas de las ventajas de emplear esta técnica.

Penetración de la energía: Depende tanto de la frecuencia como de las características dieléctricas del material. Esto implica que en un sistema de calentamiento por microondas el calor es generado en el interior de los materiales en lugar que cerca de la superficie, lográndose de esta manera distribuciones uniformes de temperatura en el material, así como también menos daños en la superficie.

En sistemas convencionales, por convección ó conducción si se quiere hacer calentamientos rápidos o intensos la temperatura suministrada en la superficie del material debe ser elevada para lograr el gradiente necesario para calentar el interior. Estas elevadas temperaturas en la superficie pueden ocasionar un daño en el material y por ende se afectará su calidad.

Selectividad en el calentamiento: Ciertos materiales tienen alta capacidad para absorber energía microondas y calentarse, en cambio otros presentan baja capacidad, esto depende de sus características dieléctricas.

Velocidad en el calentamiento: El procesado de productos con energía microondas generalmente es más rápido que por otros métodos convencionales de calentamiento. Pues al emplear las microondas el calor es generado directamente en el producto.

4.9. Bibliografía

- [1] A. C. Metaxas and R. J. Meredith, *Industrial Microwave Heating*. London: Peter Peregrinus Ltd., 1983.
- [2] S. O. Nelson, "Dielectric properties measurement techniques and applications," *Trans. ASAE*, vol. 42 (2), pp. 523-529, 1999.
- [3] A. R. V. Hippel, *Dielectric Materials and Applications*, New ed.: Artech House Publishers, 1995.
- [4] P. J. Debye, *Polar Molecules*. New York: Dover, 1929.
- [5] K. S. Cole and R. H. Cole, "Dispersion and Absorption in Dielectrics," *J. Chem. Phys.*, vol. 9, pp. 341-351, 1941.
- [6] J. G. Powles, "Cole-Cole plots as they should be," *Adv. Mol. Relax. Processes*, vol. 56, pp. 35-47, 1993.
- [7] S. C. Hagness, A. Taflove, and J. E. Bridges, "Two dimensional FDTD analysis of a pulsed microwave confocal system for breast cancer detection: Fixed-focus and antenna-array," *IEEE Trans. Biomedical Eng.*, vol. 45 No.12, pp. 1470-1479, 1998.
- [8] S. S. Stuchly and M. A. Stuchly, "Coaxial line reflection methods for measuring dielectric properties of biological substances at radio and microwave frequencies: a review," *IEEE Trans. on Instrum. and Meas*, vol. 29 No.3, pp. 176-183, 1980.
- [9] E. Zastrow, S. Davis, and S. C. Hagness, "Safety assessment of breast cancer detection via ultrawideband microwave radar operating in pulsed radiation mode," *Microwave and Optical Technology Letters*, vol. 49 No. 1, pp. 221-225, 2007.
- [10] B. Velazquez, "Estudio de la aplicación de microondas en la desinfección de suelos," Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, 2003.

- [11] J. M. Catalá and E. d. l. Reyes, "Enzyme inactivation analysis for industrial blanching applications: Comparison of microwave, conventional and combination heat treatments on mushroom polyphenoloxidase activity," *Journal of Agricultura and Food Chemistry*, vol. 47, pp. 4506-4511, 1999.
- [12] J. M. Catalá, D. Sánchez, and E. d. l. Reyes, "Rubber vulcanisation for the footwear industry using microwave energy in a pressure aided cavity," in *International Conference on Microwave Chemistry*, Praga, 1998.
- [13] J. P. Perl, H. E. Bussey, and D. T. Wasan, "Complex dielectric properties of macroemulsions using a calibrated microwave resonance dielectrometer," *Journal of Colloid and Interfase Science*, vol. 108 No. 2, pp. 528-540, 1985.
- [14] J. P. Perl, C. Thomas, and D. T. Wasan, "Complex dielectric properties of macroemulsions using microwave interferometric dielectrometer," *Journal of Colloid and Interfase Science*, vol. 137 No.2, pp. 425-432, 1990.
- [15] R. d. l. Reyes, A. Andrés, A. Heredia, M. Khan, N. Betoret, E. d. l. Reyes, and P. Fito, "Measurements of dielectric properties of fresh and osmotized fruits. Implications on combined hot air-microwave drying," in *proceedings of EFCE Scotland*, UK, 2005.
- [16] R. d. l. Reyes, N. Betoret, A. Andrés, P. Fito, and E. d. l. Reyes, "Dielectric properties of fresh and vacuum impregnated squash," in *Proceedings of the International Microwave Power Institute's 40th Annual Symposium Boston-U.S.A.*, 2006.
- [17] R. d. l. Reyes, P. J. Fito, E. d. l. Reyes, and P. Fito, "Dielectric properties determination in citric fruits in relation with process variables," in *proceedings of EFFOST Valencia- España*, 2005.
- [18] M. N. Afsar, "A comparison of dielectric measurement methods for liquids in the frequency range 1 GHz to 4 GHz," *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 29, pp. 283-288, 1980.

- [19] A. M. Nicolson and G. F. Ross, "Measurement of the intrinsic properties of materials by time domain techniques " *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 19, pp. 377-382, 1970.
- [20] H. E. Bussey, "International comparison of dielectric measurements," *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 13, pp. 305-311, 1964.
- [21] A. C. Lynch, "Precise measurement on dielectric and magnetic materials," *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 23, pp. 425-431, 1974.
- [22] S.S.Stuchly, "A method for measurement of the permitivity of thin samples," *Journal Microwave Power* vol. 14, pp. 7-13, 1979.
- [23] R. C. Jain and W. A. G. Voss, "Dielectric measurements methods for industrial scientific and medical applications in microwave frequency range," *The Institution of Electronics and Telecommunication Engineers (IETE), Technical Review*, vol. 11 pp. 297-311, 1994.
- [24] S. O. Nelson, C. W. Schlaphoff, and L. E. Stetson, "A computer program for short circuited waveguide dielectric properties measurements on high or low loss materials.," *Journal Microwave Power*, vol. 8 No.1, pp. 13-22, 1973.
- [25] S. Roberts and A. R. V. Hippel, "A new method for measuring dielectric constant and loss in the range of centimeter waves," *Journal Applied Physics*, vol. 17, pp. 610-616, 1946.
- [26] S. Travelsi, A. V. Kraszewsky, and S. O. Nelson, "Use of measurements at two frequencies for phase-shift determination," *IEEE MTT-S International Microwave Symp. Workshop on Electromagnetic Wave Interactio with Water and Moist Substances, Summaries*, pp. 129-130, 1996.
- [27] W. B. Weir, "Automatic measurement of complex dielectric constant and permeability at microwave frequencies," *Proceedings of IEEE*, vol. 62 No. 1, pp. 33-36, 1974.

- [28] J. B. Javis, E. Vanzura, and W. Kissick, "Improved technique for determining complex permittivity with the transmission reflection method," *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 38 No. 8, pp. 1096-1103, 1990.
- [29] R. Thomas and D. C. Dube, "Extended technique for complex permittivity measurements of dielectric films in the microwave region," *Electronics Letters*, vol. 33 No.3, pp. 218-220, 1997.
- [30] J. Baker, E. Vanzura, and W. Kissick, "Improved technique for determining complex permittivity with the transmission reflection method," *IEEE Trans. on Microwave Theory and Techniques*, vol. 38 No. 8, pp. 1096-1103, 1990.
- [31] R. Luebbers, "Effects o waveguide wall grooves used to hold samples for measurement of permittivity and permeability," *IEEE Trans. on Microwave Theory and Techniques*, vol. 41 No. 11, pp. 1959-1964, 1993.
- [32] D.Misra, M. Chabbra, B. R. Epstein, M. Mirotznik, and K. R. Foster, "Noninvasive electrical characterization of materials at microwave frequencies usign and opend-ended coaxial line:test of an improved calibration technique " *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, vol. 38, pp. 8-13, 1990.
- [33] S. Jenkins, T. E. Hodgetts, R. N. Clarke, and A. W. Preece, "Dielectric measurements on reference liquids using automatic networks analysers and calculable geometries.," *Measurement Science & Technology*, vol. 1, pp. 691-702, 1990.
- [34] H. Packard, "A broad band spectrum solutions for materials characterisation," *Electronic Materials Measurement Seminar*, 1993.
- [35] H. Packard, *Basics of measuring the dielectric properties of materials*: Application Note 1217-1.
- [36] A. Parkash, J. K. Vaid, and A.Mansingh, "Measurement of dielectric parameters at microwave frequencies by cavity perturbation

- technique," *IEEE Trans. on Microwave Theory and Techniques*, vol. 27 No.9, pp. 791-795, 1979.
- [37] P. O. Risman and N. E. Bengtsson, "Dielectric properties of food at 3 GHz as determined by a cavity perturbational technique. Measuring technique," *Journal Microwave Power*, vol. 6 No. 2, pp. 101-106, 1971.
- [38] A. V. Kraszewski and S. O. Nelson, "Resonant microwave cavities for sensing properties of agricultural products," *Trans. ASAE*, vol. 35, pp. 1315-1321, 1992.
- [39] M. A. Rzepecka, "A cavity perturbation method for routine permittivity measurement " *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, vol. 8 No.1, pp. 3-11, 1973.
- [40] V. Pohl and D. Fricke, "Correction procedures for the measurement of permittivities with the cavity perturbation method," *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, vol. 30 No.1, pp. 10-26, 1995.
- [41] J. C. Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism*, 3 ed. New York: Dover, 1954.
- [42] H. Fricke and H. J. Curtis, "The dielectric properties of water-dielectric interphases," *J. Phys. Chem.*, vol. 41, pp. 729-745, 1937.
- [43] T. Hanai, "Theory of the dielectric dispersion due to interfacial polarization and its application to emulsions," *Kolloid Z.*, vol. 171, pp. 23-31, 1960.
- [44] T. Hanai, "Electrical properties of emulsions " in *Emulsions Science*, P. Sherman, Ed. New York, 1968.
- [45] L. Rayleigh, "On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium," *Phil. Mag.*, vol. 34, pp. 481-502, 1892.

- [46] O. Wiener, *Abh. Math-Phys.*, vol. 32, pp. 509-515, 1912.
- [47] D. A. G. Bruggeman, "Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen," *Ann. Physik.*, vol. 24, pp. 634-636, 1935.
- [48] C. J. Böttcher, *Theory of Electric Polarization*. New York: Elsevier, 1952.
- [49] E. M. Fradkina, *Zhur. Eksptl. Teoret. Fiz.*, vol. 20, pp. 1011-1016, 1950.
- [50] Y. I. Frenkel, *Kolloid Zhur*, vol. 10, pp. 148-152, 1948.
- [51] I. Runge, "On the electrical conductivity of metallic aggregates," *Z. Tech. Phys.*, vol. 6, pp. 61-65, 1925.
- [52] R. E. Meredith and C. W. Tobias, "Resistance to potential flow through a cubical array of spheres," *J. Appl. Phys*, vol. 31 No.7, pp. 1270-1273, 1960.
- [53] R. E. Meredith and C. W. Tobias, "Conductivities in emulsions," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 108, pp. 286-290, 1961.
- [54] D. Wilkinson, J. S. Langer, and P. N. Sen, "Enhancement of the dielectric constant near a percolation threshold " *Phys. Rev. B*, vol. 28, pp. 1081-1087, 1983.
- [55] K. W. Wagner, "The after effect in dielectrics," *Arch. Elektrotech.*, vol. 2, pp. 371-387, 1914.
- [56] J. R. White, "Why materials heat," in *Proceedings of the IMPI Symposium*, Canadá, 1973, pp. 40-65.
- [57] J. M. Osepchuk, "Basic principles of microwave ovens," in *Proceedings of the IMPI Symposium*, Canadá, 1975, pp. 5-29.

- [58] A. L. VanKoughnett, "Fundamentals of microwave heating," in *Proceedings of the IMPI Symposium*, Canadá, 1973, pp. 17-38.
- [59] L. Zhou, V. M. Puri, C. Anestheswaran, and G. Yeh, "Finite element modeling of heat and mass transfer in food materials during microwave heating - model development and validation," *Journal of Food Engineering*, vol. 25 No.4, pp. 509-530, 1995.

MATERIALES Y MÉTODOS



Capítulo 5.

Materiales y Métodos

En este capítulo se describen los protocolos empleados en la parte experimental, tanto en la preparación de las emulsiones prototipo W/O, así como también para la medida de las propiedades dieléctricas de las emulsiones y su caracterización mediante la toma de micrografías y medida de la conductividad.

5.1. Preparación de Emulsiones

5.1.1. Materiales

Se emplearon dos tipos de aceites como fases continuas en las emulsiones: El primero aceite para motor AD DS3 SAE40, y el segundo aceite vegetal ácido oleico PRS ($C_{18} H_{34} O_2$) suministrado por PANREAC QUIMICA S.A.; y como fase dispersa se usó agua destilada.

Para estabilizar la emulsión y después de varias pruebas preliminares se utilizaron dos tipos de tensoactivos no iónicos. Éstos se escogieron en base a sus características de baja espumabilidad, humectabilidad y capacidad emulsionante: Tween 80 (Polioxieliten Sorbitan Monooleato) de carácter hidrofílico con HLB 15 (Hydrophile-Lipophile Balance), suministrado por Unigema S.A. y Span 60 (Monoestearato de sorbitano) de carácter lipofílico con HLB 4.7, suministrado por Guinama S.A.

5.1.2. Equipos

5.1.2.1 Equipo de emulsificación

Las emulsiones agua en aceite (W/O) se prepararon con un homogenizador (Ultraturrax Tipo DI 25 Basic – Yellow ^{line})[1] de velocidad variable de 8000 hasta 24.000 r.p.m. El equipo se complementa con un vástago de dispersión de la serie S25N86, como se ve en la Fig. 5.1 .

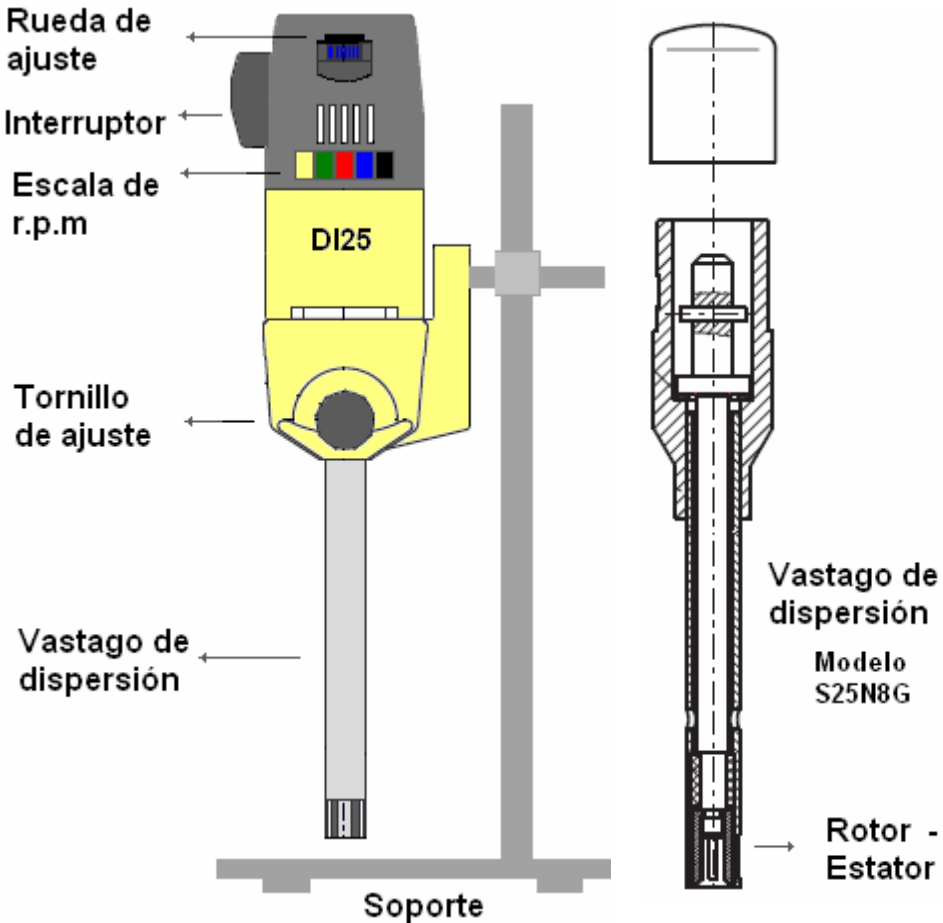


Fig. 5.1 Agitador Ultraturrax DI25 y vástago de dispersión

El Ultraturrax es un aparato de dispersión y emulsificación de alta velocidad. Los materiales a procesar (agua o aceite según el tipo de emulsión a preparar) se aspiran axialmente y de modo automático en el cabezal de dispersión debido al elevado número de revoluciones del rotor. A continuación se presionan radialmente a través de las ranuras del conjunto rotor/estator, como se ve en la Fig. 5.2.

Los líquidos no miscibles son sometidos por el equipo homogenizador a esfuerzos de cizallamiento y empuje muy intensos. Adicionalmente en el espacio existente entre el rotor y el estator se presenta una gran turbulencia que ayuda a una mezcla óptima de la emulsión.

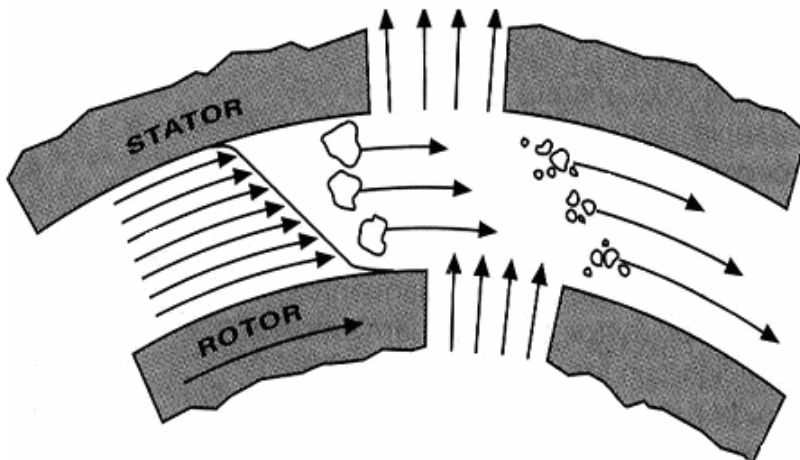


Fig. 5.2 Principio de operación en el equipo de emulsificación

5.1.3. Protocolo de preparación emulsiones agua en aceite (W/O)

5.1.3.1 Pruebas preliminares

El estudio para hacer la preparación de cada una de las emulsiones prototipo agua en aceite en el laboratorio se hizo teniendo en cuenta en primera instancia el tipo de aceite (SAE40 ó ácido oleico) además del tiempo durante el cual la emulsión es estable. Se hicieron pruebas para determinar qué variables se podían dejar fijas y sobre qué rangos.

La metodología utilizada se resume en la Fig. 5.3 en donde inicialmente se toma un volumen determinado de aceite, luego se va adicionando el tensoactivo seleccionado mientras se va agitando con el Ultraturrax a diferentes r.p.m., posteriormente se adiciona la fase dispersa (agua destilada).

Una vez preparada la emulsión W/O se observa la estabilidad por un tiempo determinado hasta que cumpla con la condición de tiempo requerido. Después de encontrar los parámetros adecuados procedemos a preparar las emulsiones para su posterior caracterización dieléctrica, medida de conductividad y toma de micrografías.

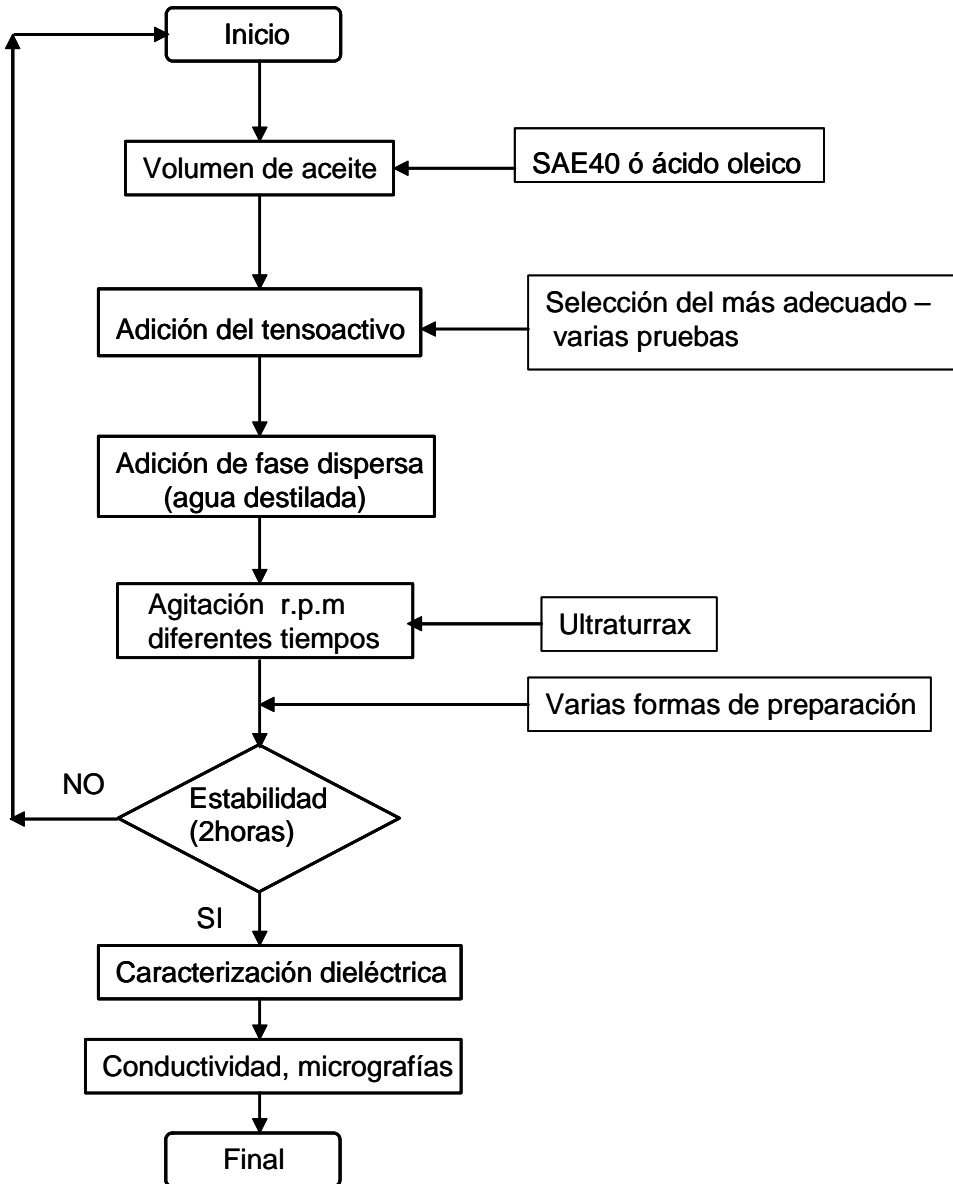


Fig. 5.3 Diagrama de flujo para la preparación de las emulsiones W/O

a) Protocolo de preparación de las emulsiones agua en aceite mineral

Un primer tipo de emulsión agua en aceite (W/O) se preparó utilizando Aceite de Motor DS3 SAE 40 y agua destilada en diferentes proporciones volumétricas de: 15/85, 30/40, 40/60 y 50/50. Este aceite en particular fue usado porque contiene bajo contenido de aditivos. La fase aceite se coloca en un vaso de precipitado con camisa de agua fría, para mantener la emulsión a baja temperatura y evitar su ruptura

Se agita inicialmente la fase aceite a 8000 r.p.m. con un Agitador Ultraturrax durante 1 minuto; posteriormente se adiciona lentamente el tensoactivo Tween 80 y se incrementa la velocidad a 9500 r.p.m., luego se adiciona lentamente el agua destilada y cuando las dos fases están juntas se aumenta la velocidad a 13500 r.p.m. y se agita durante dos minutos más, hasta formar la emulsión como se ve en la Fig. 5.4

Las proporciones entre las fases son volumétricas, por ejemplo: el volumen requerido para cada fase se estima calculando el porcentaje deseado para ella relacionándolo con el volumen total de la mezcla (100 ml). Después de varias pruebas se concluyó que el porcentaje adecuado de tensoactivo para estabilizar las emulsiones era de 2%, variando solo las proporciones de fase interna o externa según el caso.

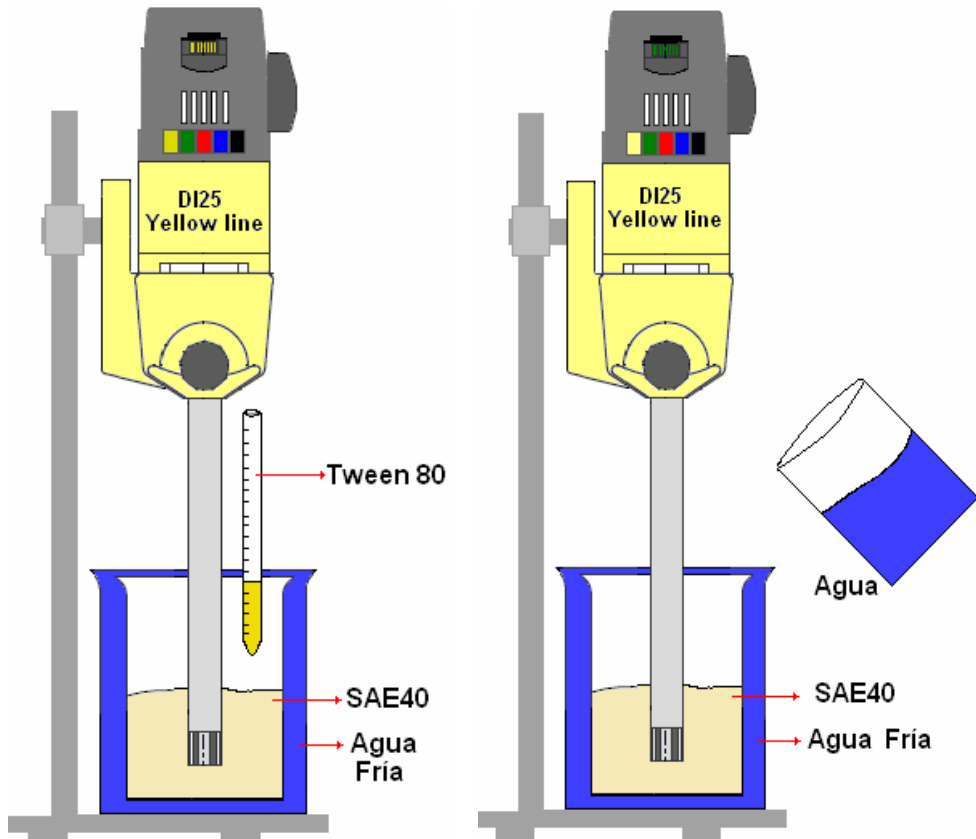


Fig. 5.4 Preparación emulsiones w/o con fase continua SAE 40

b) Protocolo de preparación emulsión agua en ácido oleico

Un segundo tipo de emulsión agua en aceite (W/O) se preparó utilizando Ácido Oleico ($C_{18}H_{34}O_2$) y agua destilada en proporciones iguales a las preparadas en el primer tipo de emulsión. El ácido oleico se empleó por ser uno de los mayores componentes de los aceites vegetales de consumo.

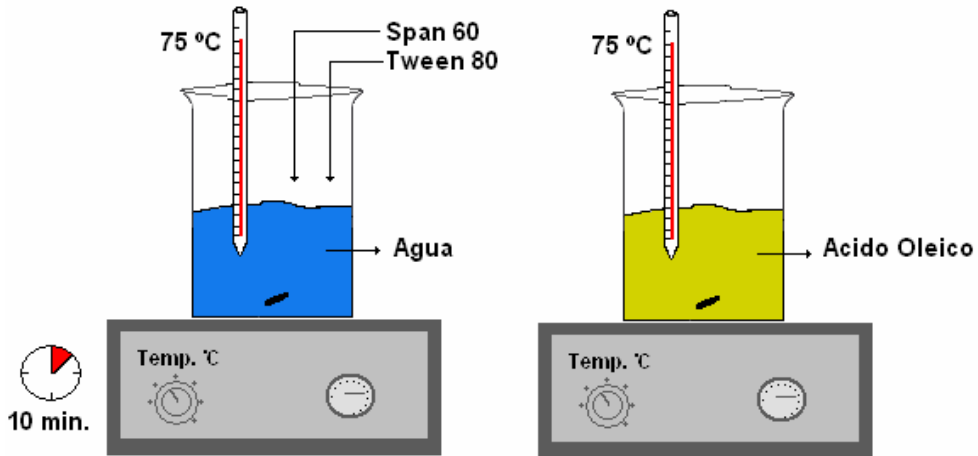


Fig. 5.5 Preparación emulsiones w/o con fase externa ácido oleico (1)

En un vaso de precipitado, se coloca la fase dispersa calentándola con una placa de calentamiento (Kika Labortechnik Rh Basic) a 75 °C, y agregando los emulsionantes Sorbester 60 y Tween 80, con un HLB de 10.6 (2% de la muestra total), posteriormente se agita durante 10 minutos. En forma simultánea en otro vaso se calienta la fase continua a la misma temperatura (Ver Fig. 5.5).

A continuación como se ve en la Fig. 5.6 se mezclan ambas fases y se homogenizan durante 15 minutos con el Ultraturrax con una velocidad de 8000 a 9500 r.p.m. en los minutos iniciales y posteriormente se incrementa a 13500 r.p.m. Luego se deja reposar hasta temperatura ambiente la muestra y se procede a medir su conductividad y las propiedades dieléctricas.

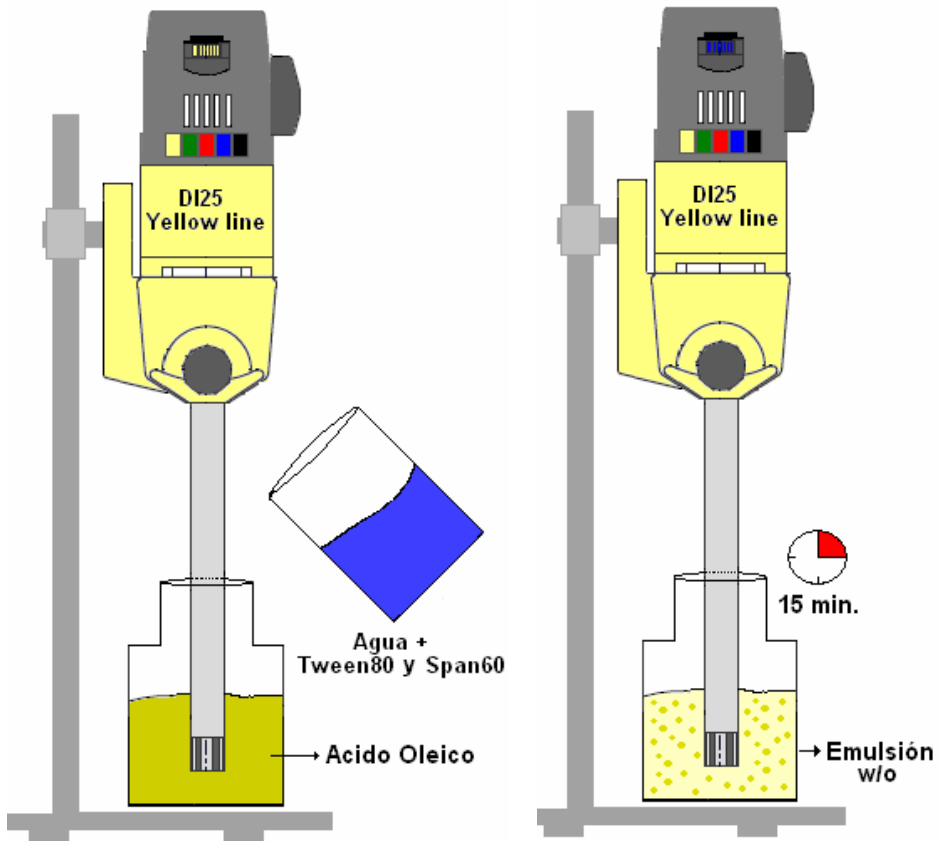


Fig. 5.6 Preparación emulsiones w/o con fase externa ácido oleico (2)

5.2. Medidas de Propiedades Dieléctricas

5.2.1. Materiales

Se emplean las emulsiones agua en aceite, preparadas según los protocolos del numeral 5.1.3

5.2.2. Equipos

Se utiliza un analizador de redes vectorial (ZVRE Rohde & Schwarz). Es un sistema de medida que se basa en la detección de señales de entrada y de salida sobre un circuito, caracterizándolo mediante la determinación de sus parámetros de dispersión o parámetros S, tanto en módulo como en fase.

Las señales extraídas son generalmente tres: por un lado se obtienen las señales incidente y reflejada en el DUT (Device Under Test) y por el otro extremo del DUT se obtiene la señal transmitida a través de éste, como se ve en la Fig. 5.7.

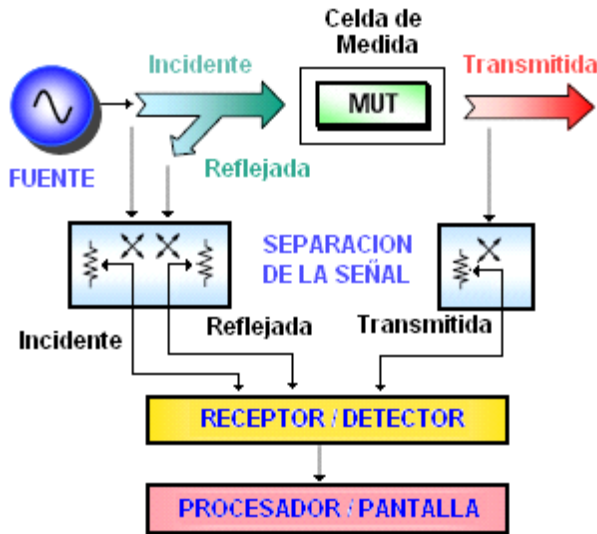


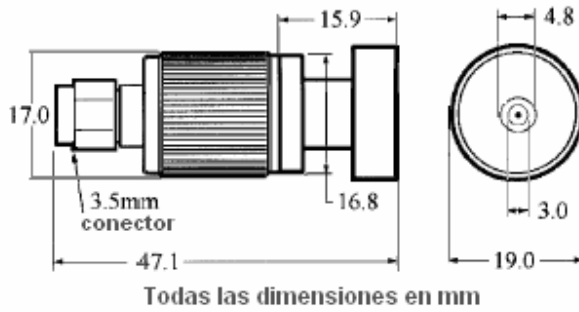
Fig. 5.7 Diagrama de bloques del analizador de redes [2]

Se debe tener en cuenta que las señales extraídas vienen afectadas por errores sistemáticos introducidos por los distintos elementos del sistema (cables, conectores, etc). Por tanto es necesario realizar una previa calibración para calcular y corregir dichos errores antes de hacer las medidas.

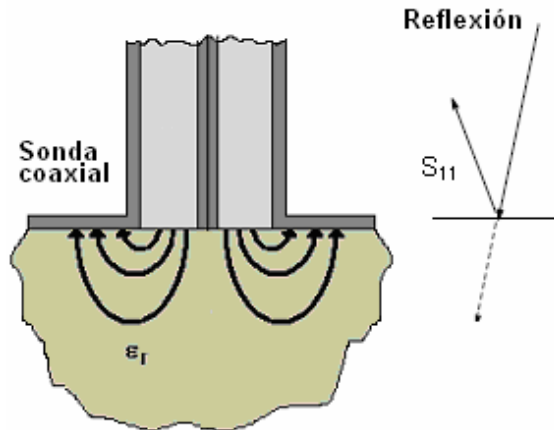
Entendiendo el analizador de redes como una fuente generadora de señal electromagnética, se necesita transmitir las ondas emitidas por él a las muestras. Para ello se utiliza la técnica de medida de sonda coaxial utilizando el modelo HP 85070A (ver Fig. 5.8).

Si se conecta una sonda coaxial al analizador de redes vectoriales (ZVRE Rohde & Schwarz) a un extremo, y el otro extremo se deja abierto en contacto con el material a medir, los campos emergen por el final abierto de la sonda (Ver Fig. 5.8). Cuando llegan al extremo y se encuentran con un material, se producen varios fenómenos. En primer lugar, la onda se encuentra un cambio, una discontinuidad, por lo que parte de ella se reflejará de nuevo hacia la fuente, mientras que otra parte de la señal seguirá hacia delante, y penetrará en el material.

Una vez dentro del material, parte de la señal que se propaga va siendo absorbida por éste, además de que la forma en que se propaga por la sonda coaxial varía (la constante de propagación es distinta, ya que depende del material, así como su longitud de onda, etc.).



(a)



(b)

Fig. 5.8 (a) Sonda coaxial HP 85070A[3], (b) Sonda coaxial abierta en un extremo y en contacto con un material

Luego se puede decir que el coeficiente de reflexión que presentan los campos en el extremo de la sonda coaxial depende principalmente de las propiedades dieléctricas de los materiales a través de los cuales pasa el campo.

5.2.3. Protocolo de medida de las propiedades dieléctricas

El sistema de medida consta de un analizador de redes vectorial (ZVRE Rohde & Schwarz)[4], que proporciona la señal electromagnética en un margen de frecuencias desde 30 MHz hasta 20 GHz, y que a su vez mide la señal que le llega, reflejada por la muestra bajo prueba. La señal que proporciona el analizador es conducida hasta la muestra a través de una sonda coaxial (*HP 85070A*) cuyo extremo se coloca en contacto con la muestra que se desea medir.

Antes de poder realizar las medidas, el sistema se calibra. Para ello, se mide con la sonda la reflexión producida por 3 patrones cuyas propiedades son conocidas: un cortocircuito, una muestra de aire y una muestra de agua.

Una vez medidos los 3 patrones, se aplican algoritmos que obtienen los coeficientes de error del sistema que se aplicarán a partir de ese momento a todas las medidas para corregir los errores sistemáticos.

Después que se ha calibrado el equipo de medida se coloca la muestra que se desea medir en un recipiente y se sitúa la sonda coaxial en contacto con dicha muestra. El analizador proporciona una serie de datos que representan las características de la señal reflejada por la muestra en un cierto margen de frecuencias, tanto en magnitud como en fase (ver Fig. 5.9 y Fig. 5.10). A partir de dichos datos, se procede al procesado en el ordenador de las medidas para la extracción de los parámetros dieléctricos de la muestra. Para ello, se utilizan una serie de algoritmos programados en lenguaje MATLAB®.

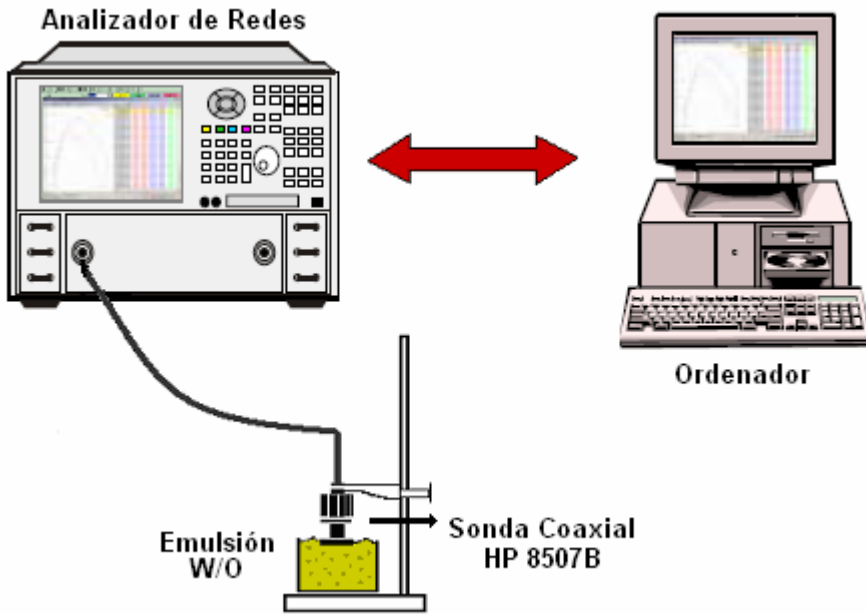
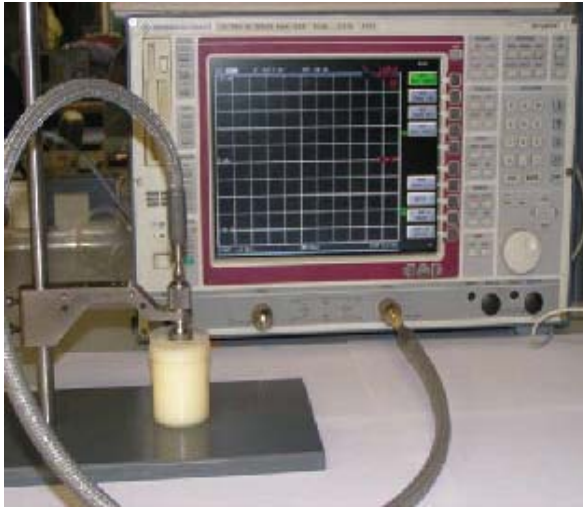


Fig. 5.9 Sistema de medida de propiedades dieléctricas

Los algoritmos utilizados representan matemáticamente la respuesta de la sonda en función del material y viceversa, es decir, permiten obtener las propiedades dieléctricas del material en función de su respuesta cuando se le hace incidir la señal electromagnética. Tras el tratamiento de la información, se obtiene la permitividad compleja de las muestras (ϵ_r) en el margen de frecuencias considerado. Se centraron los estudios alrededor de 2.45 GHz para utilizar esta información en el calentamiento (modelado)



a)



b)

Fig. 5.10 Sistema de medida de propiedades dieléctricas: a) Analizador de redes vectoriales (ZVRE Rodhde & Schwarz) y sonda coaxial con una emulsión w/o b) Sonda coaxial (HP 85070B)

5.3. Microscopía Electrónica de Barrido

5.3.1. Materiales

Se emplean las emulsiones agua en aceite, preparadas según los protocolos de la sección 5.1.3.

5.3.2. Equipos

Para caracterizar microestructuralmente las emulsiones W/O se utilizó la técnica de Cyto-SEM, mediante un Microscopio electrónico de barrido (Scanning electron microscope – SEM) modelo JEOL JSM-5410 y una

cámara externa de crió-congelación Oxford CT-1500 del Servicio de Microscopía de la Universidad Politécnica de Valencia.

En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados sobre la muestra de forma que realiza un barrido de ella, siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

La señal emitida por los electrones y la radiación resultante del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra. Para variar la intensidad de la señal se utiliza un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda.

De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen muy ampliada de la muestra.

5.3.3. Protocolo para la toma de micrografías

De las muestras preparadas se coloca una gota en un portamuestra y se congelan por inmersión en N_2 líquido a temperaturas menores de $-210\text{ }^\circ\text{C}$ (ver Fig. 5.11), y se transfieren rápidamente a un cryostage Cryo-Trans CT-1 λ 500C de Oxford Instruments acoplado a un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 5410 (Cryo-SEM), que trabaja en condiciones de congelación ($T < -130\text{ }^\circ\text{C}$) a vacío.

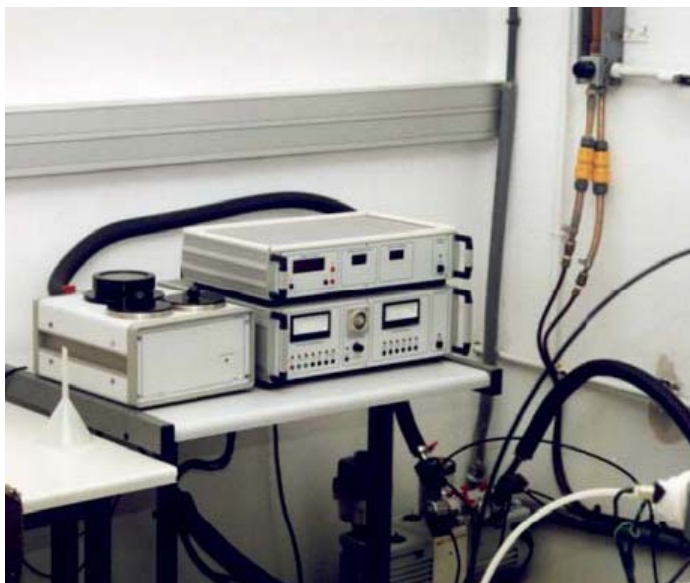


Fig. 5.11 Complemento del Microscopio Electrónico de Barrido para Cryo-SEM

En el Cryo-Trans la muestra se fractura a -180°C con ayuda de un pequeño punzón; opcionalmente, la muestra se introduce en la cámara del microscopio para ser sublimada a -90°C , con el fin de eliminar el posible exceso de escarcha superficial que pueda enmascarar la adecuada observación de las micelas en las emulsiones; para conseguir la sublimación, en la cámara hay instalado un sistema etching/freeze-drying que se activa manualmente desde el exterior, con ayuda de un sistema de mandos, para luego tomar las fotografías. (ver Fig. 5.12)



a)



b)

Fig. 5.12 Sistema de toma de micrografías: a) Cryostage cryo-Trans CT-1, 500C de Oxford Instruments b) Microscopio electrónico de barrido (Cryo-Sem) JEOL JSM5410

5.4. Medida de Conductividad

5.4.1. Materiales

Se emplean las emulsiones agua en aceite, preparadas según los protocolos del numeral 5.1.3 y además soluciones estándar de KCl (0.01M, 0.1 M y 1 M) para calibrar el equipo de medida.

5.4.2. Equipos

Para medir la conductividad se seleccionó un conductímetro marca CONSORT modelo C830 que tiene un rango de medida de 0.1 $\mu\text{s}/\text{cm}$ a

100ms/cm, y un electrodo de conductividad SK20B que mide en un rango entre 0.001 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 10 mS/cm. (Ver Fig. 5.13)



(a)



(b)

**Fig. 5.13 (a) Conductímetro marca CONSORT modelo C830 y
(b) Electrodo de conductividad SK20B**

5.4.3. Protocolo de medida de conductividad

Antes de iniciar las medidas de conductividad se debe realizar una calibración previa del conductímetro (CONSORT modelo C830) y para ello

se emplean soluciones estándar de cloruro de potasio (KCl) de diferentes concentraciones a una temperatura ambiente de 22 ± 1 °C. El equipo calcula internamente las constantes de las celdas de conductividad (ó electrodo) con base en las soluciones estándar de KCl, y así posteriormente reportar la medida de conductividad de las muestras, como se ve en la Fig. 5.14.

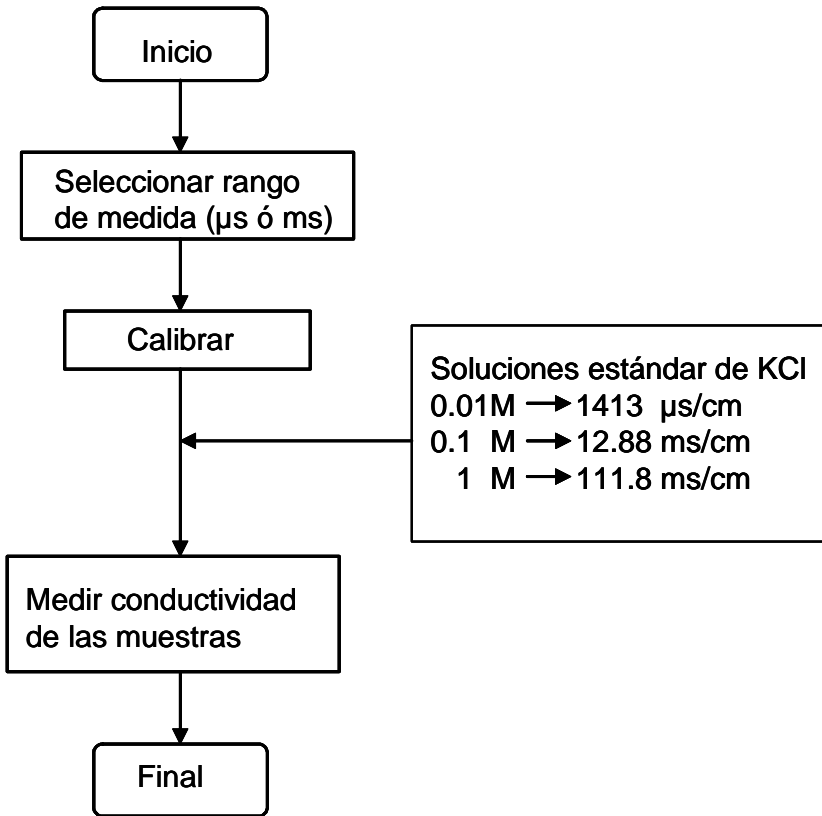


Fig. 5.14 Diagrama de flujo para la medida de la conductividad de las emulsiones W/O

5.5. Bibliografía

- [1] www.yellowline.info.
- [2] "Microwave Dielectric Spectroscopy Workshop: Measure the Difference": Agilent Technologies, 2004.
- [3] HP 85070A Dielectric Probe Kit Data Sheet, HP Literature Number 5952-2381, 1991.
- [4] Hewlett Packard , "Basics of measuring the dielectric properties of materials": Application Note 1217-1, 2001.

**RESULTADOS
CARACTERIZACIÓN
DIELÉCTRICA DE
EMULSIONES
PROTOTIPO W/O**



Capítulo 6.

Resultados Caracterización Dieléctrica de Emulsiones Prototipo W/O

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización dieléctrica usando la técnica de medida de la sonda coaxial de las emulsiones W/O preparadas en el laboratorio con fase externa aceite vegetal y mineral, con concentraciones variables de agua en una gama de 15 – 50% en volumen, a una temperatura ambiente de 22 ± 1 °C según los protocolos descritos en el capítulo anterior.

También se muestran los resultados de las medidas de conductividad y las micrografías de las emulsiones W/O.

6.1. Gráficas de permitividad vs frecuencia

Las propiedades dieléctricas de las emulsiones W/O se midieron mediante el uso de la técnica de sonda coaxial (HP 85070B), según el protocolo descrito en el apartado 5.2.3. Como se describió en el protocolo 5.1.3, las emulsiones W/O se prepararon con dos fases externas (aceite

mineral y aceite vegetal) variando su porcentaje de agua (15, 30, 40, 50), con un 2% en volumen de tensoactivo para estabilizarlas.

En este apartado se estudia el comportamiento de las propiedades dieléctricas de las emulsiones W/O preparadas en el laboratorio con dos tipos de fase externa diferentes: aceite mineral (SAE40) y ácido oleico, en un rango seleccionado de frecuencias de microondas (1 a 4 GHz). Este rango de frecuencias de trabajo se escogió pues incluye la frecuencia estándar de calentamiento ($f = 2.45$ GHz).

En la Fig. 6.1 se muestra un comportamiento invariante con la frecuencia en un rango de 1 a 4 GHz de las propiedades dieléctricas de las emulsiones W/O con fase externa ácido oleico.

En la Fig. 6.1 y Fig. 6.2 se observa en general una tendencia de crecimiento de las propiedades dieléctricas en las emulsiones W/O en función del porcentaje de agua presente en ellas, evidenciándose claramente la influencia que tiene la presencia del agua en las propiedades dieléctricas de las emulsiones, dada su naturaleza polar.

Es así como los valores de la constante dieléctrica y los factores de pérdida tienen una relación proporcional con la cantidad de agua presente en la emulsión, a mayor porcentaje de agua mayor valor de las propiedades dieléctricas.

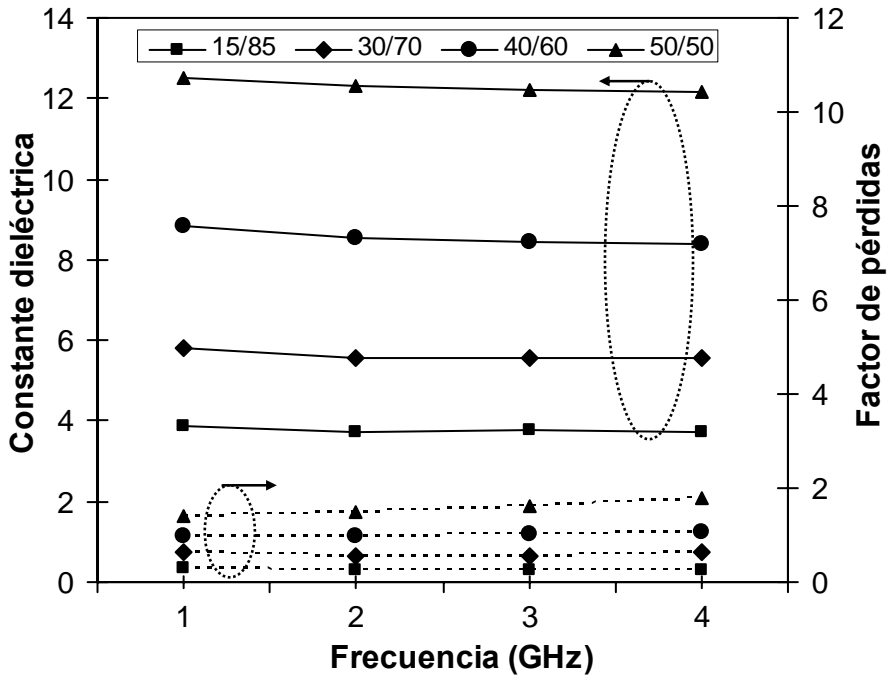


Fig. 6.1 Variación de la permitividad compleja de emulsiones W/O con fase externa ácido oleico vs frecuencia

En la Fig. 6.2 se muestran las propiedades dieléctricas en función de la frecuencia de las emulsiones W/O con fase externa aceite mineral (SAE40), su comportamiento es similar (constante con la frecuencia) al presentado por las emulsiones con fase externa ácido oleico. Un comportamiento similar fue reportado por Perl [1, 2].

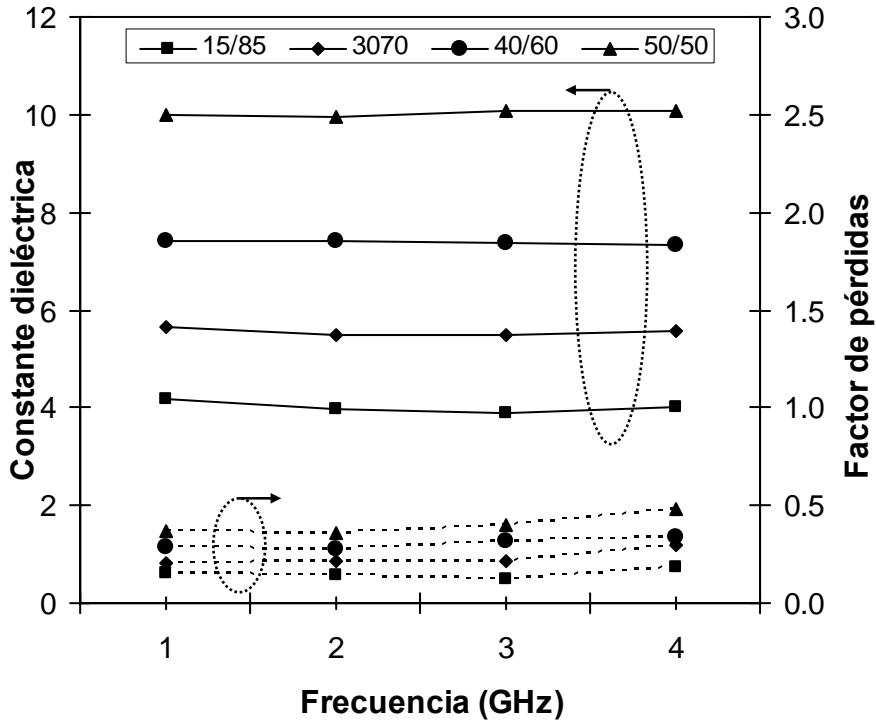


Fig. 6.2 Variación de la permitividad compleja de emulsiones W/O con fase externa SAE 40 vs frecuencia

En general en las dos emulsiones W/O los máximos valores de las constantes dieléctricas se tienen para las emulsiones con el mayor porcentaje de fase dispersa (50% de agua), y los mínimos para emulsiones con un 15% de agua.

Si comparamos los valores obtenidos de las propiedades dieléctricas en los dos tipos de emulsiones W/O (Fig. 6.1 y Fig. 6.2), se puede concluir

que la composición molecular de su fase externa afecta los resultados. Son mayores las propiedades dieléctricas en las emulsiones con fase externa ácido oleico para los porcentajes por encima del 30% en agua.

Esto debido a la heterogeneidad estructural del ácido oleico que sumado al carácter polar del agua, favorece el aumento del momento dipolar de el tipo de emulsión agua en ácido oleico, comparativamente con las emulsiones con fase externa aceite mineral, este último de carácter apolar.

6.2. Diagramas Cole- Cole a diferentes frecuencias

En este apartado se representará en un plano complejo el factor de pérdidas vs la constante dieléctrica, que se conoce como diagrama Cole-Cole, a diferentes frecuencias de microondas (1 a 4 GHz) de las emulsiones W/O preparadas experimentalmente en el laboratorio según el protocolo descrito en el apartado 5.1.3

En la Fig. 6.3 se observa el diagrama Cole-Cole de las emulsiones W/O con los dos tipos de fase externa para diferentes porcentajes de agua, a frecuencia de 1GHz.

Se muestra en la Fig. 6.3, una dependencia directa de los valores de las propiedades dieléctricas en función del porcentaje de agua, es decir, para valores altos de fase dispersa (agua) serán los mayores valores de constante dieléctrica y factor de pérdidas, como se muestra en la Fig. 6.3 para emulsiones W/O con 50% de agua.

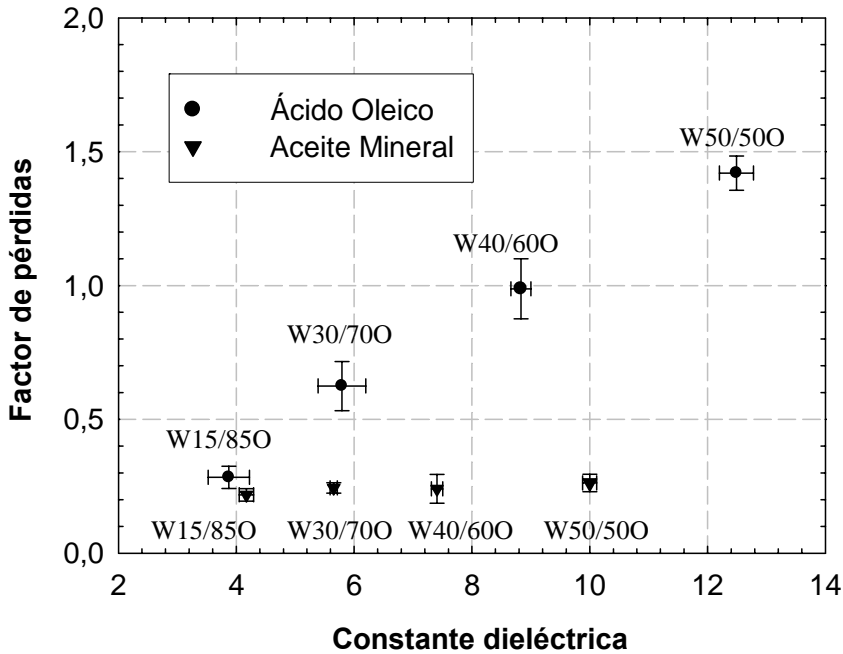


Fig. 6.3 Diagrama Cole-Cole de emulsiones W/O ($f = 1$ GHz)

Los datos de las propiedades dieléctricas de las emulsiones agua en ácido oleico como se observan en la Fig. 6.3, tienen una tendencia creciente comparativamente con el aumento casi nulo mostrado por las emulsiones con fase externa SAE40.

Este comportamiento observado en las propiedades dieléctricas, se puede explicar por la estructura del ácido oleico, que es un ácido graso insaturado, y sus propiedades químicas se derivan de la presencia del grupo carboxilo y de una cadena hidrocarbonada, la coexistencia de ambos

componentes dan un carácter anfipático, lo que incrementa la capacidad de conducción, que va directamente relacionada con el factor de pérdidas, como se ve en la ecuación 4.2

En las Fig. 6.4 y Fig. 6.5 se observan los diagramas Cole-Cole para emulsiones agua en aceite para frecuencias de microondas de 2 GHz y 3 GHz.

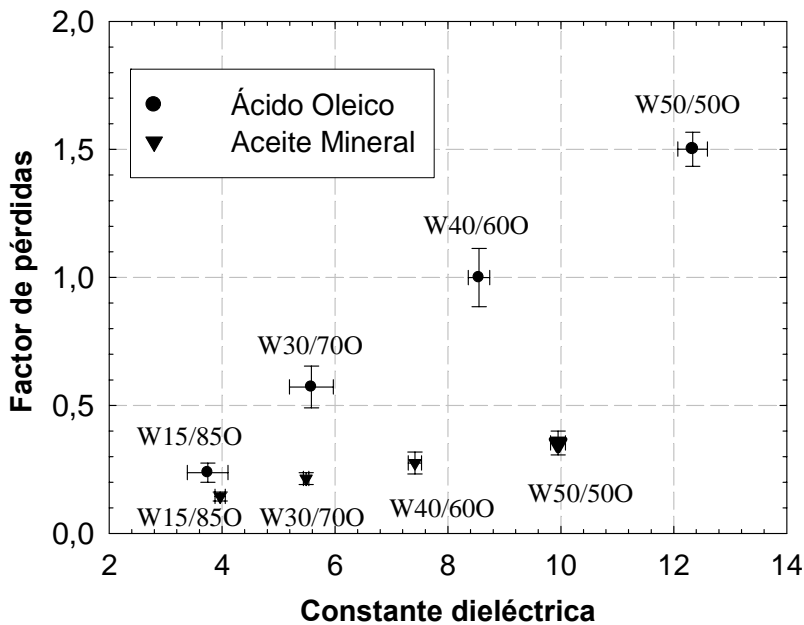


Fig. 6.4 Diagrama Cole-Cole de emulsiones W/O (f =2 GHz)

Las propiedades dieléctricas de las emulsiones agua en ácido oleico, en las Fig. 6.4 y Fig. 6.5 muestran un crecimiento, en relación directa con el aumento del porcentaje de fase dispersa en la emulsión. Además en la emulsiones con fase externa aceite mineral, el crecimiento es un poco mas pronunciado al presentado en la Fig. 6.3, pero inferior comparativamente con la otra emulsión W/O preparada experimentalmente

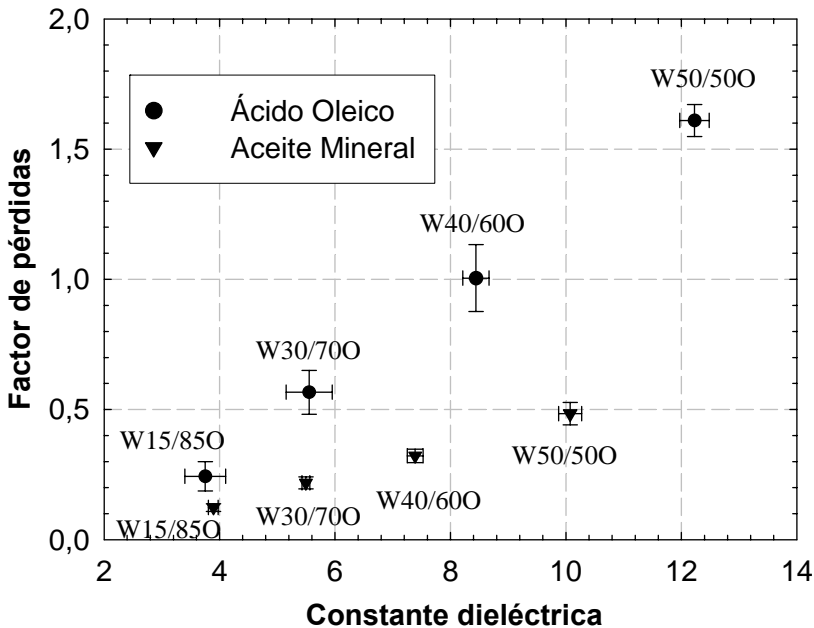


Fig. 6.5 Diagrama Cole-Cole de emulsiones W/O (f = 3 GHz)

En general para emulsiones de baja relación de fase dispersa (15% en agua) las permitividades complejas en un rango de frecuencia de 1 - 4 GHz son similares en las dos emulsiones W/O, dado que las propiedades del sistema están determinadas por la naturaleza de la fase externa (SAE 40 y

ácido oleico), que presentan constantes dieléctricas similares de 2.6 y 2.8 respectivamente, estos valores fueron medidos en el laboratorio con la Sonda Coaxial HP 85070A.

En la Fig. 6.6 se muestra el diagrama Cole-Cole para emulsiones W/O con dos tipos de fases externas para una frecuencia de 4 GHz. El comportamiento mostrado en este diagrama es similar al mostrado en las anteriores figuras.

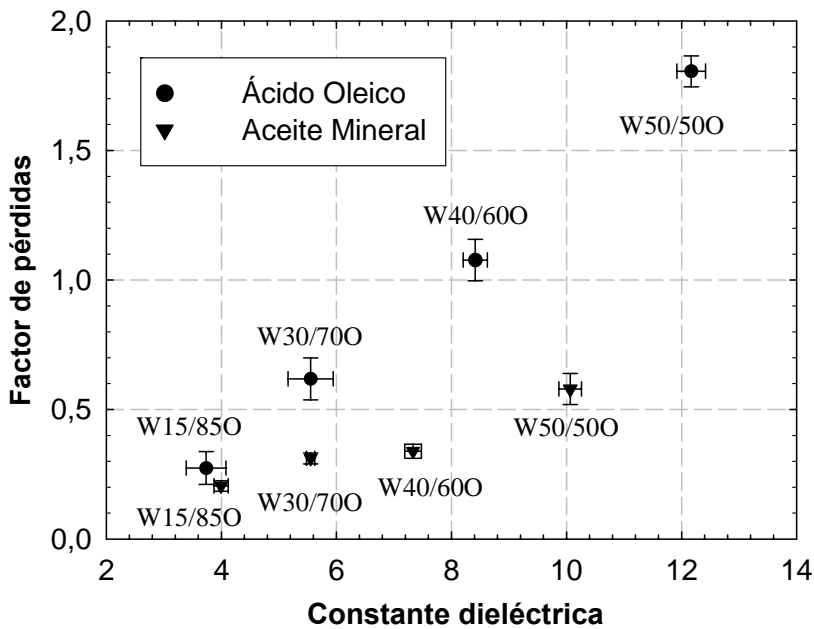


Fig. 6.6 Diagrama Cole-Cole de emulsiones W/O (f = 4 GHz)

En esta investigación los resultados demuestran que los valores de las propiedades dieléctricas en un rango de frecuencias de microondas (1 a 4 GHz) se pueden emplear para determinar el porcentaje de agua presente en la emulsión y medir el efecto de la composición estructural de la fase externa en los valores de las propiedades dieléctricas.

6.3. Gráficas de permitividad vs porcentaje de agua

En este apartado se representa la variación de la constante dieléctrica y la tangente de pérdidas respecto al porcentaje de agua presente en las emulsiones agua en aceite (W/O) preparadas en el laboratorio, a una frecuencia de 2.45 GHz.

En la Fig. 6.7 se observan los valores de la constante dieléctrica vs el porcentaje de agua, para los dos tipos de emulsiones W/O.

Se muestra en la Fig. 6.7 que el comportamiento de la constante dieléctrica respecto al porcentaje de agua es similar en las dos emulsiones W/O para cantidades inferiores al 30% en agua. Por encima del 30% de porcentaje de agua, se evidencia una diferencia en los valores. En general se observa que las curvas tienen un comportamiento creciente parabólico característico en este tipo de gráficas [3].

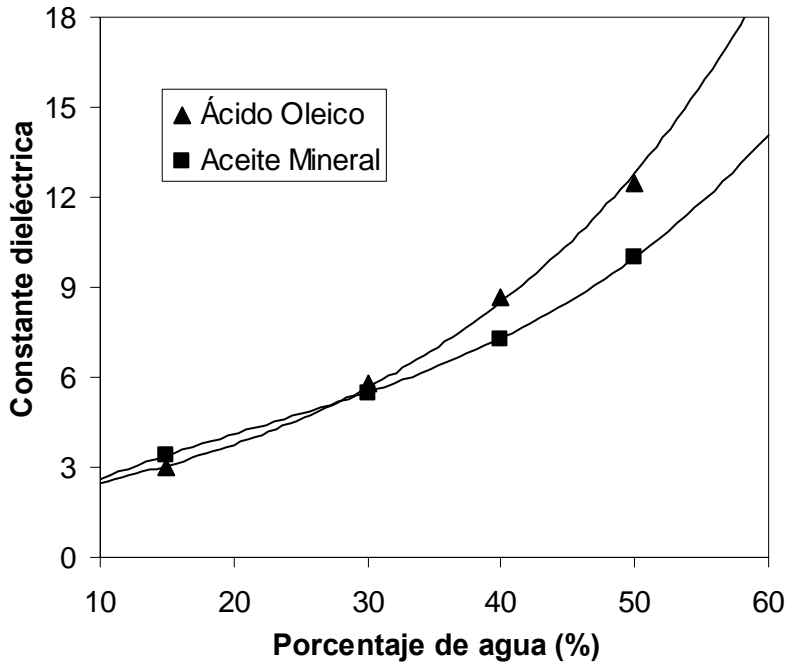


Fig. 6.7 Constante dieléctrica de emulsiones W/O vs porcentaje de agua (f = 2.45 GHz)

En la Fig. 6.8 se observan los valores de la tangente de pérdidas ($\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$) en relación con el porcentaje de fase dispersa en las emulsiones del tipo W/O.

Se muestra un comportamiento creciente relacionado con el aumento de la fase dispersa en la emulsión. Esto es debido a que los dipolos eléctricos permanentes de la molécula de agua se alinean como moléculas polarizadas con el paso de la energía electromagnética, incrementando la

rotación molecular [4]. Un incremento en la rotación supone un aumento en la fricción intermolecular, lo que supone un mayor factor de pérdidas.

Como se observa en la Fig. 6.8 los mayores valores son para las emulsiones con fase externa ácido oleico, es decir absorben en un mayor grado la energía de microondas. Esto es debido a que el ácido oleico tiene en su estructura el grupo carboxilo que tiene carácter polar, y forma enlaces de hidrógeno (H) con moléculas polares, como el agua. Por tanto, estas emulsiones tienen una mayor polaridad que las preparadas con aceite mineral, constituidas por cadenas hidrocarbonadas de carácter apolar.

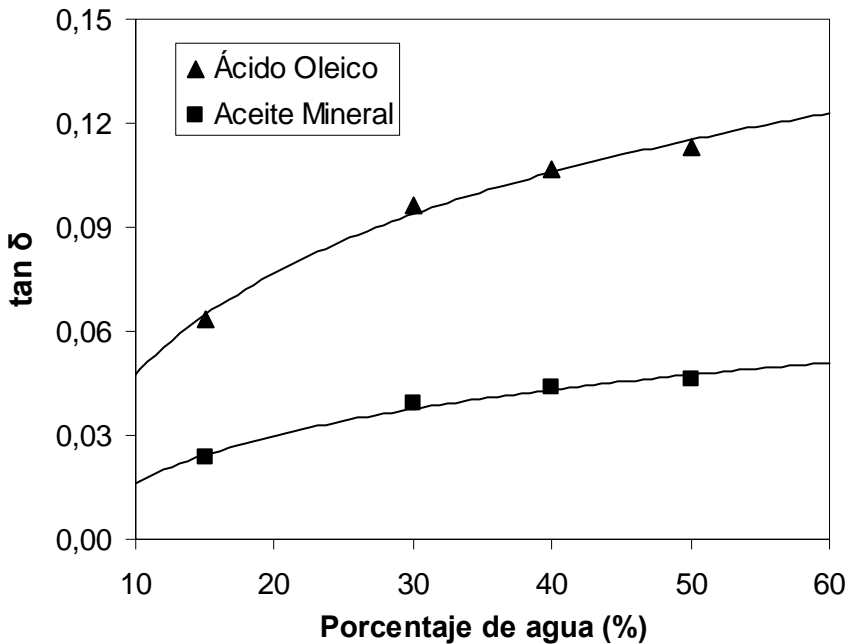


Fig. 6.8 Variación de la tangente de pérdidas de emulsiones W/O con el porcentaje de agua ($f = 2.45$ GHz)

En la Fig. 6.9 y Fig. 6.10 se muestra la permitividad compleja de ambos tipos de emulsiones W/O en función del porcentaje de agua. Se comparan los datos experimentales obtenidos en el laboratorio y las predicciones del modelo de interacción de Tobías [5] y los valores obtenidos por otros investigadores [1, 2, 6].

Para ambos tipos de emulsiones W/O en la región de baja fase dispersa (menores del 15%) las predicciones del modelo de Tobías [5] se ajustan a los valores experimentales y varían para las emulsiones de alta fase dispersa (mayores de 30%), como se observa en la Fig. 6.9 y Fig. 6.10.

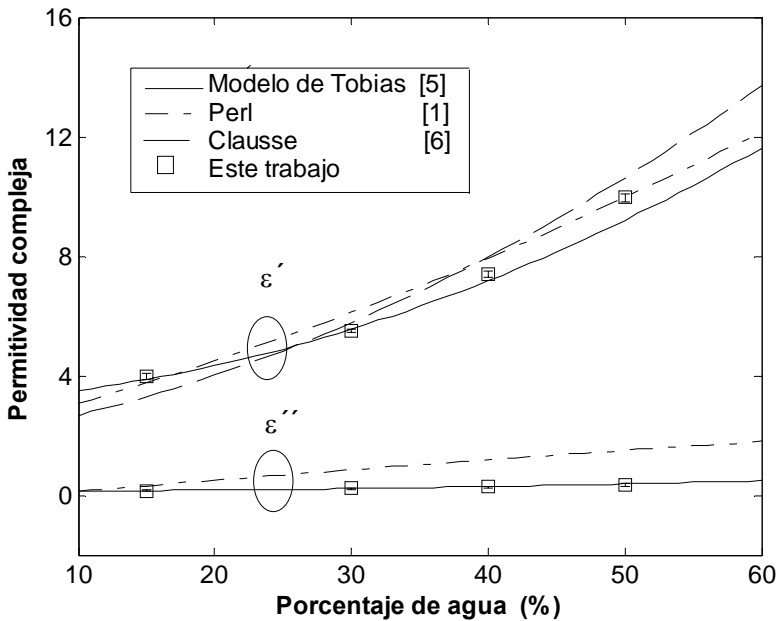


Fig. 6.9 Permittividad compleja de las emulsiones agua –SAE40 vs porcentaje de agua (f = 2.45 GHz)

Esto es debido a la poca interacción presente cuando las gotas están separadas, como es el caso de las emulsiones con baja fase dispersa. En cambio cuando hay un mayor empaquetamiento como el observado en las micrografías en las emulsiones con alta fase dispersa, la interacción entre las gotas de agua que tienen una mayor constante dieléctrica es más fuerte que la presente en las gotas de aceite que son de baja constante dieléctrica, afectándose por ende los valores teóricos del modelo de Tobías[5] respecto de los experimentales.

En la Fig. 6.9 se muestran los datos reportados por Clause [6] y Perl [1] de medidas de permitividad compleja de emulsiones W/O con fase externa aceite mineral de composición similar a la utilizada en este trabajo. Se observa una alta concordancia con los datos experimentales, verificando de esta manera los valores reportados.

En la Fig. 6.10 se observa que los factores de pérdidas a 2.45 GHz aumentan con el porcentaje de fase dispersa presente en las emulsiones W/O con fase continua aceite vegetal; esto es debido al carácter polar del agua que incrementa la movilidad de las moléculas bajo la acción de un campo electromagnético externo.

Las emulsiones W/O con fase continua ácido oleico tiene factores de pérdidas mayores que la emulsiones agua en aceite mineral, es decir absorben en un mayor grado la energía de microondas por tanto es de esperar que se calienten más rápidamente aunque con una menor profundidad de penetración de la onda al ser sometidas a un campo electromagnético [3, 7].

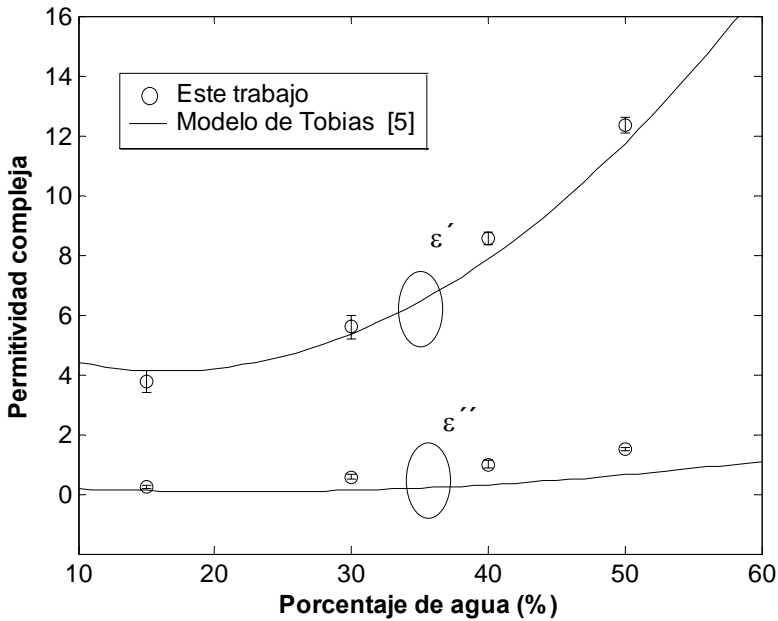


Fig. 6.10 Permitividad compleja de las emulsiones agua –ácido oleico vs porcentaje de agua ($f = 2.45 \text{ GHz}$)

6.4. Gráfica de la profundidad de penetración vs porcentaje de agua

En las Fig. 6.11 y Fig. 6.12 se observa la gráfica de potencia de una señal de frecuencia 2.45 GHz (se normaliza la potencia incidente de entrada (P_d) a uno) en función de la distancia de penetración en la emulsión W/O.

Dado que se define la profundidad de penetración de la potencia de microondas como la profundidad donde la potencia se reduce a $1/e$, este valor se muestra como una línea continua en las figuras mencionadas anteriormente.

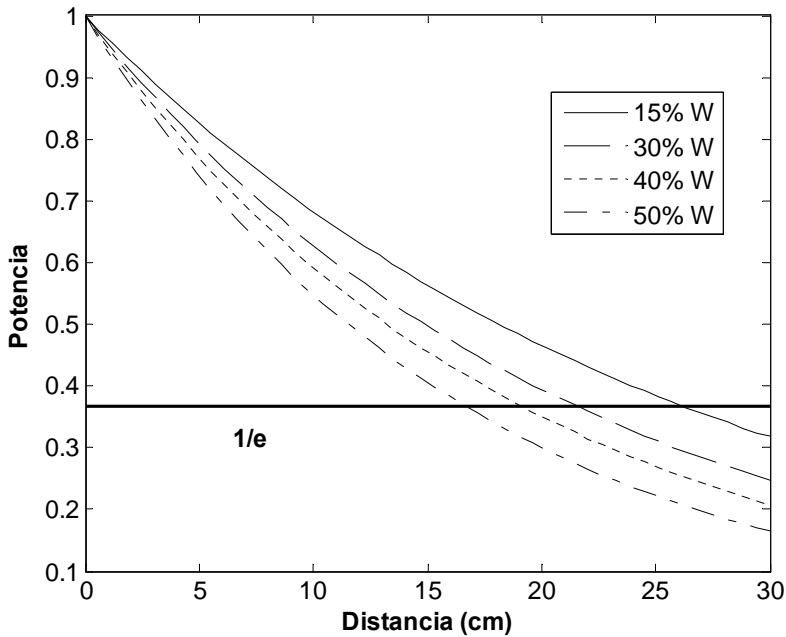


Fig. 6.11 Potencia vs distancia de penetración de emulsiones con fase externa SAE40 (f =2.45 GHz)

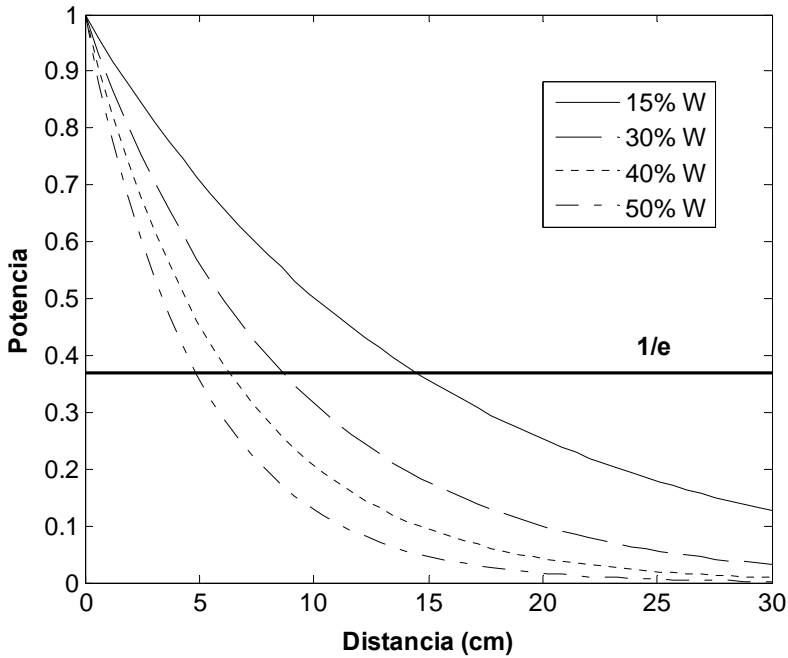


Fig. 6.12 Potencia vs distancia de penetración de emulsiones con fase externa ácido oleico ($f = 2.45$ GHz)

Como se muestra en las Fig. 6.11 y Fig. 6.12 la potencia tiene un comportamiento decreciente a medida que va atravesando la emulsión W/O. Esto es debido a que parte de la potencia de la señal va siendo absorbida por la emulsión que la transforma en calor.

Se observa en general que a medida que aumenta el porcentaje de agua en la emulsión, la potencia se absorbe más rápidamente a medida que la onda incidente se propaga por la emulsión. Esto es debido a que al haber más agua, el factor de pérdidas de la emulsión es mayor.

En la Fig. 6.13 se muestra la profundidad de penetración vs el porcentaje de agua a una frecuencia de 2.45GHz, calculada según la ecuación 4.14.

La profundidad de penetración a una frecuencia de 2.45GHz, tiene un comportamiento decreciente en relación con el aumento del porcentaje de fase dispersa en las emulsiones W/O como se ve en la Fig. 6.13.

Si se comparan los valores de la profundidad de penetración para las dos emulsiones W/O, se observa que son mayores en las emulsiones con fase continua aceite mineral SAE 40. Su calentamiento será mas lento que el presentado por las emulsiones con fase externa ácido oleico, ya que al tener menor factor de pérdidas la conversión de la energía a calor es menor[3, 4].

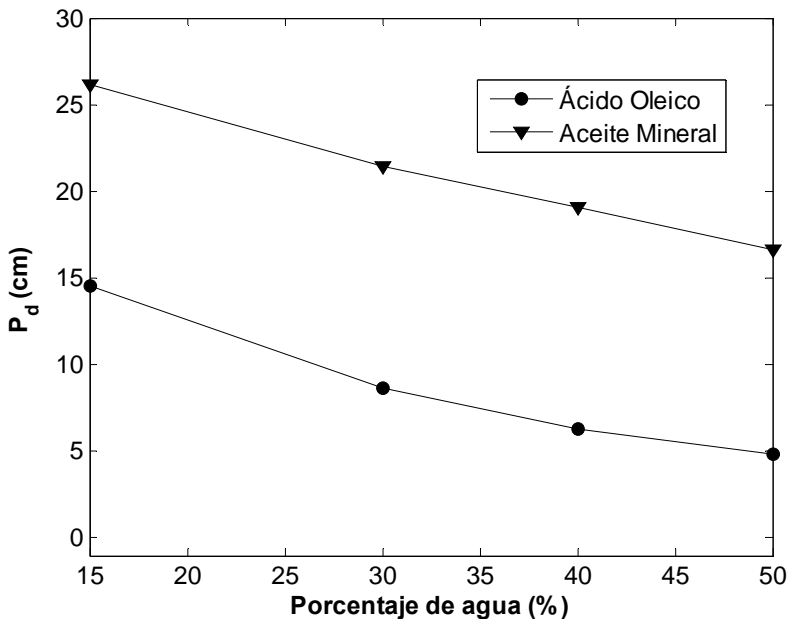


Fig. 6.13 Profundidad de penetración vs porcentaje de agua ($f = 2.45$ GHz)

A modo ilustrativo se ha dibujado en las Fig. 6.14 y Fig. 6.15 una tubería ficticia con un diámetro de 20 centímetros (se escogió este ejemplo pues son similares a las empleadas en la industria), y se graficaron los niveles de potencia de microondas que tendría la emulsión W/O con un 15% de fase dispersa, colocada dentro de esta tubería. Se considera que la potencia incidente es 1 en el exterior de la tubería, y se muestra la disminución de la potencia a medida que se propaga la onda hacia el interior de la tubería.

Así pues se comparó la distribución de potencia para las emulsiones W/O, con dos tipos de fase externa: ácido oleico y SAE40.

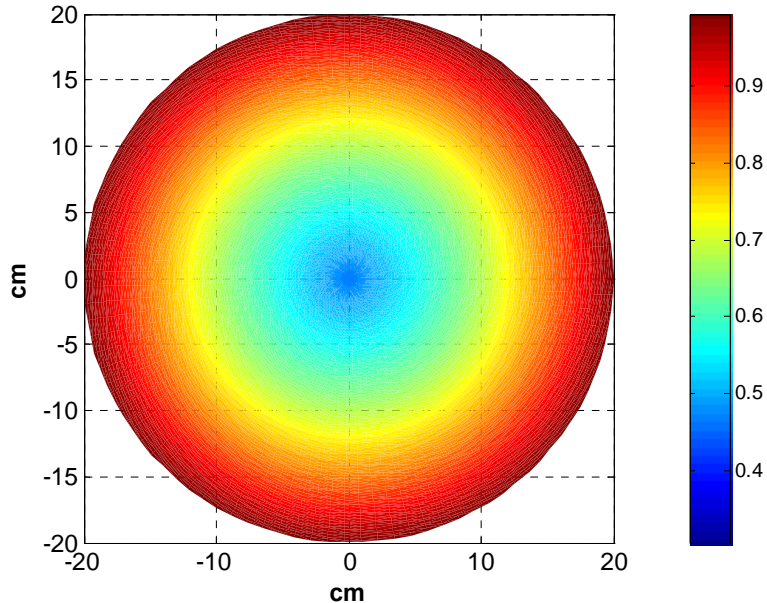


Fig. 6.14 Distribución de la potencia de microondas en una tubería de 20 cm (15W/85O fase externa SAE 40)

Si se comparan las dos figuras, se observa que en la emulsión con fase externa SAE40 (15% de agua) la potencia de microondas tiene una distribución menos superficial que la presentada por la emulsión con fase externa ácido oleico. Por tanto tiene una mejor penetración hacia el centro de la tubería, y el calentamiento de este tipo de emulsiones será más homogéneo.

En la Fig. 6.15 se muestra que en las emulsiones W/O con fase externa ácido oleico (15% de agua), la potencia se absorbe en la superficie, es decir que el calentamiento de la zona interna dependerá más de la constante térmica de la emulsión.

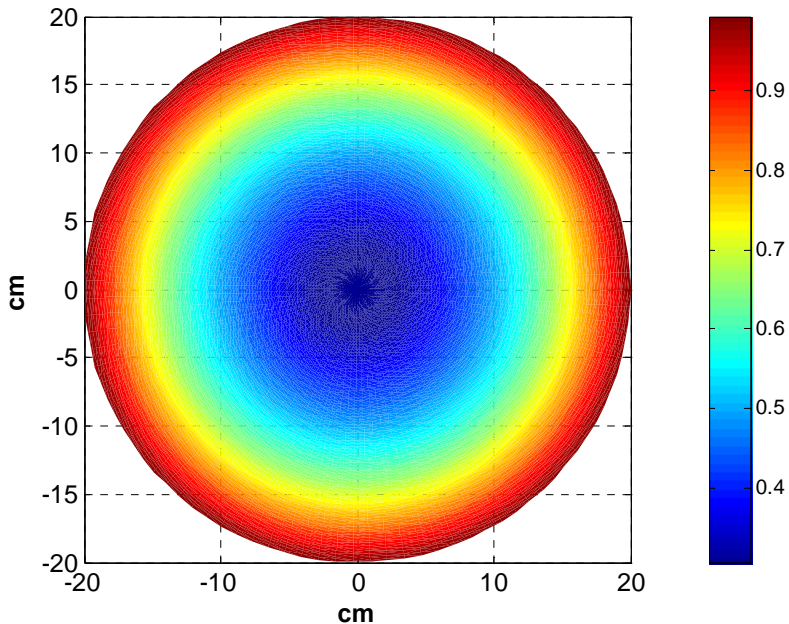


Fig. 6.15 Distribución de la potencia de microondas en una tubería de 20 cm (15W/850 fase externa ácido oleico)

6.5. Propiedades físico-químicas

En este apartado se muestran los resultados de las medidas de conductividad eléctrica de las emulsiones W/O, con dos fases diferentes: ácido oleico y SAE40, con concentraciones variables de agua en una gama de 15 a 50% en volumen, a una temperatura ambiente de 22 ± 1 °C., según el protocolo descrito en el apartado 5.4.3

Las conductividades de las dos fases que conforman una emulsión son en general muy diferentes. Una de las fases tiene alta conductividad (por ejemplo el agua) con valores del orden de S/cm y la otra fase generalmente sustancias aceitosas u orgánicas del orden de $\mu\text{S/cm}$. Es importante mencionar que la conductividad de la emulsión depende esencialmente de la naturaleza su fase externa pues es la fase que transporta las cargas.

Por tanto una emulsión de fase externa agua, o sea del tipo O/W posee una alta conductividad, mientras que una emulsión de fase externa aceite posee una baja conductividad. Por tanto la medida de la conductividad es una característica que permite clasificar el tipo de emulsión (O/W ó W/O)[8].

En la Tabla 6.1 se muestran los diferentes términos de las pérdidas (ver ecuación 4.2) de las emulsiones W/O a una frecuencia de 2.45 GHz. El ϵ'' representa las pérdidas dieléctricas totales de las emulsiones, que fueron medidas usando la sonda coaxial HP 85070B según el protocolo definido en el apartado 5.2.3

El término $\frac{\sigma}{2\pi f \epsilon_0}$ representa la conductividad iónica, y fue determinada usando las medidas de conductividad σ realizadas con el conductímetro marca CONSORT modelo C830 y según el protocolo descrito en el apartado 5.4.3.

Se puede observar en la Tabla 6.1 que el movimiento de los iones libres (conductividad iónica) representa una parte insignificante del factor de pérdidas totales, y se puede deducir que el mecanismo predominante a la frecuencia estándar de calentamiento (2.45 GHz) es la rotación dipolar de las moléculas. Este hecho se observa comúnmente en materiales dieléctricos a frecuencias de microondas[4].

La rotación dipolar de las moléculas disminuye con el aumento de temperatura, e inversamente la conductividad iónica aumenta con la temperatura. Por tanto se puede esperar que al exponer las emulsiones W/O a un calentamiento por microondas, ambos mecanismos se complementarán y se reflejará en un aumento de temperatura.

También es importante mencionar que al comparar los valores de las dos emulsiones W/O presentados en la Tabla 6.1, la emulsión con fase externa ácido oleico tiene los valores más altos de factor de pérdidas y conductividad iónica. Esto debido a la presencia del grupo carboxilo en el ácido oleico.

Tabla 6.1 Pérdidas Dieléctricas Totales a una frecuencia de 2.45 GHz de emulsiones W/O

Emulsiones W/O	Agua en Ácido Oleico			Agua en Aceite Mineral		
	ϵ''	σ ($\mu\text{s/cm}$)	$\frac{\sigma}{2\pi f \epsilon_0}$	ϵ''	σ ($\mu\text{s/cm}$)	$\frac{\sigma}{2\pi f \epsilon_0}$
15/85	0.232	0.14	1.03E-4	0.137	0.08	0.58E-4
30/70	0.541	0.75	5.51E-4	0.213	0.10	0.73E-4
40/60	0.908	1.16	8.52E-4	0.256	0.14	1.03E-4
50/50	1.417	1.57	11.5E-4	0.371	0.18	1.32E-4

Además se observa que los valores del factor de pérdidas totales y la conductividad aumentan proporcionalmente con el porcentaje de agua presente en las emulsiones W/O.

En la Tabla 6.1 se presenta una relación directa entre los valores del factor de pérdidas totales y la conductividad, ambas parámetros muestran el mismo comportamiento.

Luego es posible utilizar las medidas del factor de pérdidas para caracterizar emulsiones, y específicamente si son del tipo W/O facilitaría la medida de la conductividad eléctrica que es difícil de calcular para este tipo de emulsiones. Por tanto las medidas de las propiedades dieléctricas (constante dieléctrica y factor de pérdidas) permiten determinar el tipo de emulsión, el contenido de agua, y la naturaleza química (polar o no polar) de su fase continua.

En la Tabla 6.2 se muestra una comparación de algunas propiedades físicas de las fases continuas de las emulsiones W/O preparadas experimentalmente en el laboratorio.

Tabla 6.2 Propiedades Físicas de la Fase Externa de las emulsiones W/O preparadas en el laboratorio

Propiedades Físicas [9]	Ácido Oleico (C ₁₈ H ₃₄ O ₂)	SAE 40 (Aceite mineral)
Punto de Ebullición	360 °C	325 °C
Punto de Fusión	16 °C	28 °C
Densidad 15 °C	0.890 gr/cm ³	0.889 gr/cm ³
Viscosidad dinámica 20 °C	0.0391 Pa*s	0.1251 Pa*s

En general los alcanos de alto peso molecular, están constituidos por moléculas apolares. Tienen puntos de ebullición menores que los presentados por moléculas de heteroátomos, como el ácido oleico como se observa en la Tabla 6.2.

Debido a que las interacciones intermoleculares de los alcanos, constituyentes principales de los aceites minerales, se deben a fuerzas de London, que son de carácter débil. En cambio en las moléculas de heteroátomos dependen de las interacciones intermoleculares dipolo-dipolo que son más fuertes.

En la Tabla 6.2 se muestra que el punto de fusión del aceite mineral SAE40 es mayor que el del ácido oleico, debido a que ellos están compuestos de cadenas lineales hidrocarbonadas que les permiten tener una estructura más empaquetada. En los aceites vegetales, como por ejemplo el

ácido oleico poseen en su estructura más de un doble enlace (insaturado), que le provoca quiebres en la cadena hidrocarbonada interfiriendo con su capacidad de empaquetarse, afectando sus propiedades físicas. Esta afectación también se observa en la viscosidad; donde es más fluido el ácido oleico que el aceite mineral por su estructura más compacta.

6.6. Micrografías mediante la técnica de Microscopia electrónica de barrido a bajas temperaturas (CRYOSEM)

Las micrografías se tomaron en el laboratorio de Microscopia Electrónica de la Universidad Politécnica de Valencia con un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM 5410, mediante la técnica de CRYOSEM según el protocolo explicado en el apartado 3.3

Desde la Fig. 6.16 a la Fig. 6.22 se observan micrografías de emulsiones W/O con fase externa aceite mineral (SAE40) y ácido oleico, se muestran las gotas de agua dispersas en su medio continuo (SAE 40 ó ácido oleico).

Las emulsiones W/O son dispersiones de agua en aceite, cuyo tamaño de gota esta en el rango de 1 a 100 μm [8].

6.6.1. Emulsiones de agua en aceite mineral (SAE40)

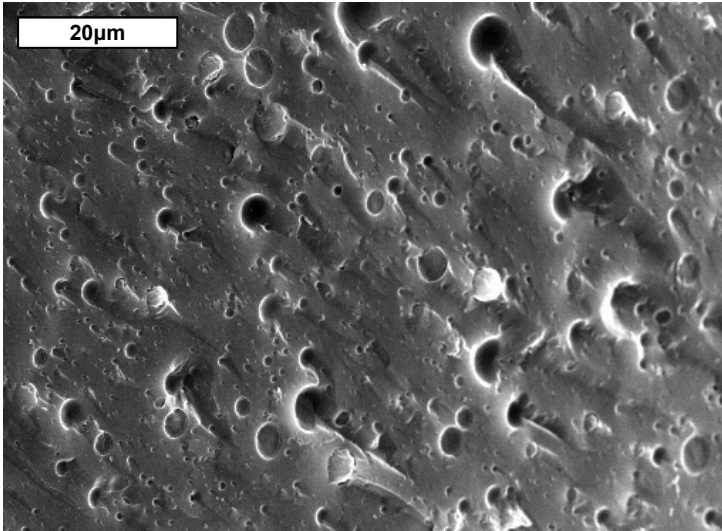


Fig. 6.16 Emulsión W/O con 15% de agua por volumen

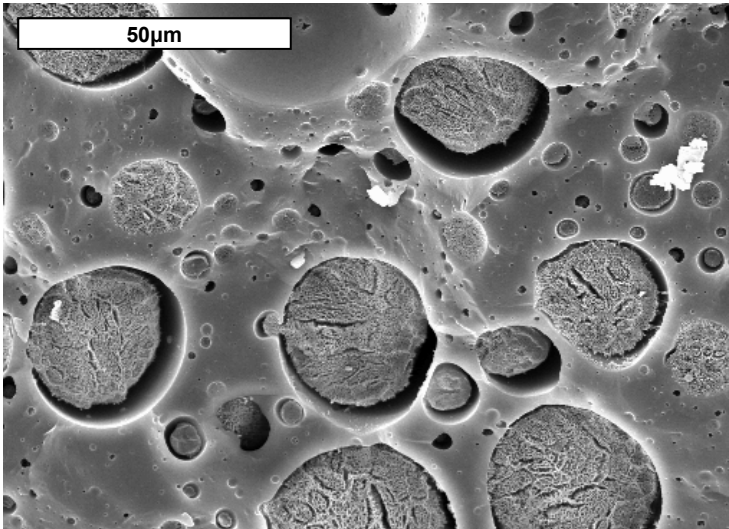


Fig. 6.17 Emulsión W/O con 30% de agua por volumen

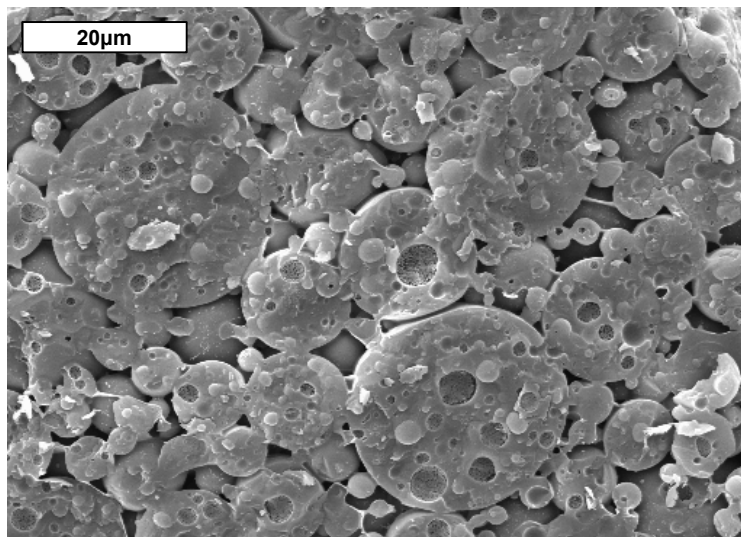


Fig. 6.18 Emulsión W/O con 40% de agua por volumen

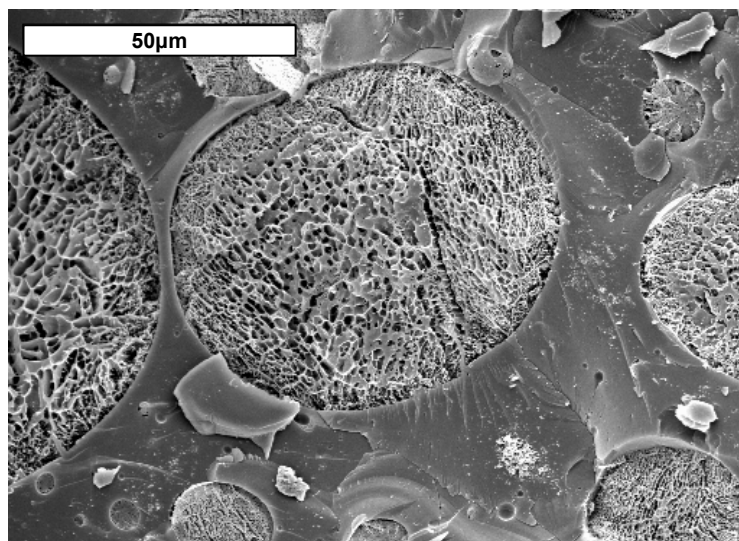


Fig. 6.19 Emulsión W/O con 50% de agua por volumen

En las Fig. 6.16 y Fig. 6.19 se observa que al incrementarse el volumen de la fase dispersa (agua) de 15 a 50% los diámetros de las gotas aumentan y por ende su empaquetamiento. Debido a esto, las micelas en las

emulsiones de baja fase dispersa (15% de agua) tienen más libertad de movimiento, contribuyendo a su mayor estabilidad comparativamente con las emulsiones de mayor fase dispersa (por ejemplo emulsiones W/O con 50% de agua).

En la Fig. 6.16 se muestran gotas de agua dispersas en aceite en emulsiones con 15% de agua, donde se observan separaciones considerables entre cada una de ellas, con gotas de diámetros en un rango de 1.30 – 4.3 μm . A medida que aumenta el porcentaje de la fase continua en la emulsión, la distancia entre las gotas disminuye y aumenta su tamaño.

En la Fig. 6.19 las emulsiones W/O con 50% de fase continua (SAE 40), presentan gotas con aspecto reticular y homogéneo, con eclosión de agua. Sus micelas tienen distribuciones polidispersas con valores de 12.5 a 72.22 μm .

6.6.2. Emulsiones de agua en aceite vegetal (ácido oleico)

En Fig. 6.20 se muestra una emulsión con 15% de fase dispersa donde se observan formaciones irregulares aleatoriamente dispersas y que rodean las gotas, de superficie escamada. El tamaño de las gotas de agua dispersa en el aceite vegetal (ácido oleico) están en un rango de 4.28 a 14.3 μm .

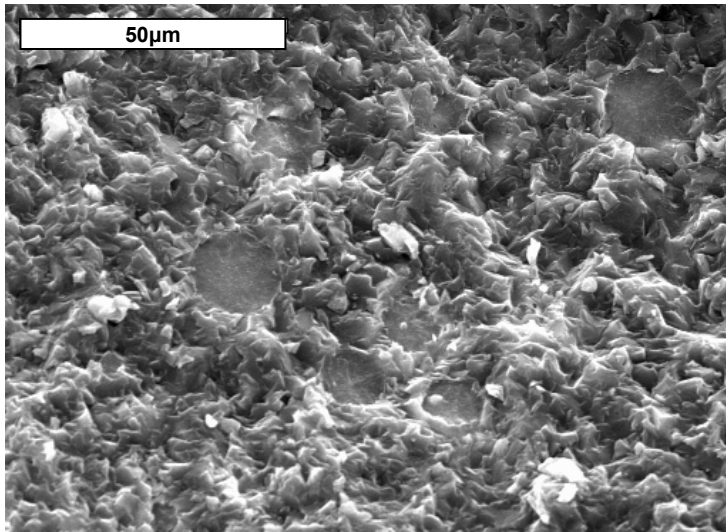


Fig. 6.20 Emulsión W/O con 15% de agua en volumen

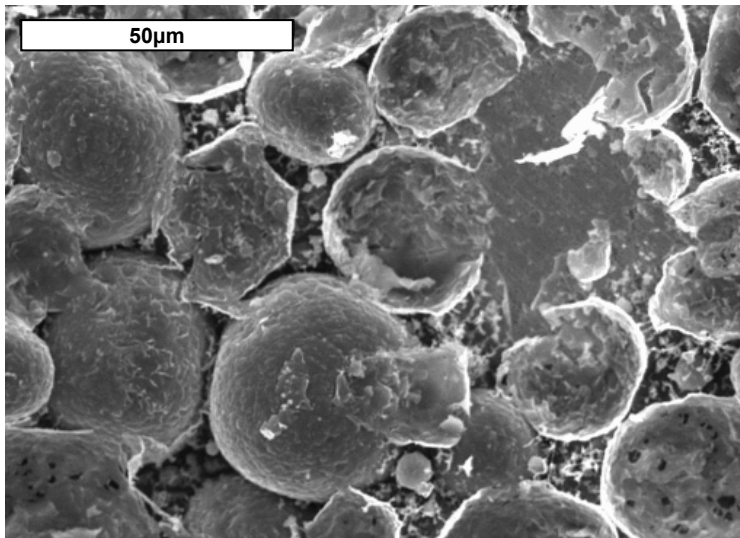


Fig. 6.21 Emulsión W/O con 40% de agua en volumen

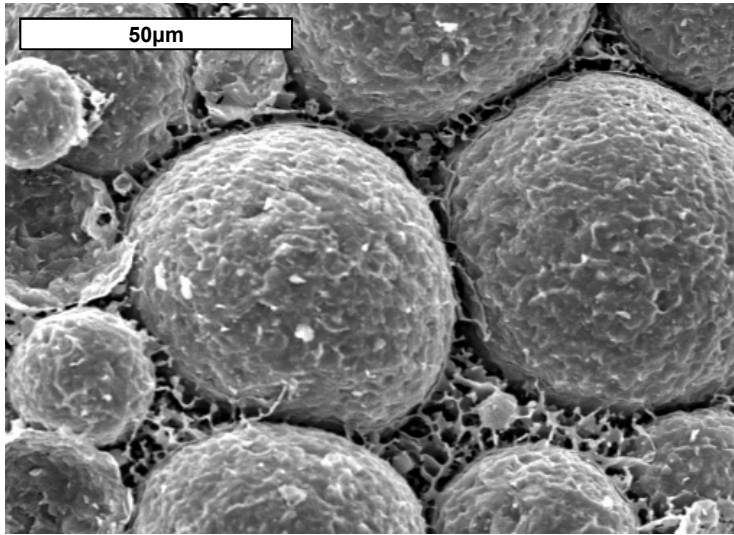


Fig. 6.22 Emulsión W/O con 50% de agua en volumen

En la Fig. 6.22 se observa una emulsión con 50% de fase continua (ácido oleico), a medida que aumenta el porcentaje de agua dispersa en aceite, disminuye la distancia de separación entre las micelas y por ende aumenta el tamaño, de 18.57 a 57.14 μm .

En general al comparar las dos emulsiones W/O preparadas en el laboratorio, se puede concluir que las emulsiones con contenido en agua inferior a un 30% presentan menos ángulos de contacto debido al diámetro pequeño de las micelas, que les permite más movilidad y les confiere por tanto una mayor estabilidad.

En la Fig. 6.21 y Fig. 6.22, se observa que las emulsiones con fase dispersa superior a un 40% en volumen, tienen un aumento en el empaquetamiento, debido a la distribución polidispersa de las micelas (diámetros pequeños, medianos y grandes) que permite introducir esferas pequeñas en los intersticios de las grandes ocasionando más puntos de

contacto entre las micelas aumentando su inestabilidad. Siendo una causa posterior de su coalescencia [6, 8]

6.7. Bibliografía

- [1] J. P. Perl, C. Thomas, and D. T. Wasan, "Complex dielectric properties of macroemulsions using microwave interferometric dielectrometer," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 137 No.2, pp. 425-432, 1990.
- [2] J. P. Perl, "Dielectric properties of liquids, solutions and emulsions," Thesis Doctoral. Illinois Institute of Technology, 1984.
- [3] E. Nyfors and P. Vainikainen, *Industrial Microwave Sensors*, Artech House ed. London, 1989.
- [4] A. C. Metaxas and R. J. Meredith, *Industrial Microwave Heating*. London: Peter Peregrinus Ltd., 1983.
- [5] R. E. Meredith and C. W. Tobias, "Resistance to potential flow through a cubical array of spheres," *J. Appl. Phys*, vol. 31 No.7, pp. 1270-1273, 1960.
- [6] M. Clause and P. Becher, *Encyclopedia of Emulsion Technology*. New York: Marcel Dekker Ltd., 1985.
- [7] N. Markuvitz, *Waveguide Handbook*. New York: MIT Radiation Laboratory and McGraw Hill, 1951.
- [8] P. Becher, *Emulsions: Theory and Practice*, 2nd ed. New York: Van Nostrand Reinhold Co., 1966.
- [9] R. H. Perry and D. Green, *Manual del Ingeniero Químico*, 7ma. ed. vol. I: Ed. Mc Graw Hill, 2001.

APLICACIONES INDUSTRIALES



Capítulo 7.

Aplicaciones Industriales

Aplicación de Microondas a emulsiones aceite - agua - lodos provenientes del proceso de extracción de aceite de palma

7.1. Introducción

En el proceso de extracción de aceite de palma ocurre la formación de emulsiones estables de aceite-agua-lodos. Dichas emulsiones están presentes en las corrientes del proceso y son separadas mediante operaciones convencionales de clarificación, centrifugación y decantación; las cuales requieren de altos tiempos de operación para alcanzar un grado de recuperación de aceite aceptable, disminuyendo la eficiencia del proceso.

Sin embargo, la pérdida de aceite en diferentes flujos de proceso es inevitable y tratar de reducirlas con las disposiciones tecnológicas que hoy se tienen es poco probable; ya que implicaría aumentar el volumen de los equipos por ende un aumento en el espacio y los costos de mantenimiento.

Adicionalmente, y en particular para las plantas extractoras (ver Anexo A), la ruptura de las emulsiones facilita la separación del aceite lo que permite reducir los tiempos de residencia en la etapa de clarificación y

con ello afrontar los períodos de alta producción, reduciendo las pérdidas de aceite en los efluentes.

Según el informe de Cenipalma [1] para el primer semestre de 2006 se reportan a nivel nacional pérdidas de 0.53% aceite/TRFF (7,06 g aceite/l efluente) para las plantas extractoras de aceite, y para la Zona Central se encuentra en 0.58% aceite/TRFF, equivalente a 7.12 g aceite/l efluente.

Entre los métodos tradicionales para separar emulsiones aceite-agua se encuentra la aplicación de calentamiento, ruptura microbiana, centrifugación y adición química; con estos tratamientos se obtienen separaciones parciales, dejando grandes cantidades de producto. Los calentamientos convencionales tienen problemas por la lenta transferencia de calor entre los lodos densos, acumulación de metales pesados de residuos sólidos en superficies de transferencia de calor y pérdida de volátiles; los desemulsificantes químicos como las poliamidas, están sujetos a regulaciones de descarga en aguas públicas y además puede que no logren altos niveles en la separación de algunas emulsiones de lodos densos.

Por tal razón, es necesario buscar alternativas que disminuyan el balance másico de pérdidas de aceite en las plantas extractoras colombianas; una de las tecnologías exploradas científicamente en el tratamiento de emulsiones son las microondas cuyos resultados presentan una alternativa de separación efectiva, con tecnología más limpia y libre de químicos o calentamiento convencional.

De las primeras investigaciones realizadas acerca de la aplicación de las microondas en la separación de emulsiones se encuentran las patentes de Klaila [2] y Wolf [3]. En estos trabajos se demostró que al aplicar una potencia controlada de microondas a emulsiones aceite-agua se incrementa la velocidad de separación comparativamente con lo conseguido mediante la aplicación de calentamiento convencional.

Los investigadores Fang [4,5] y Chang [6], realizaron en el laboratorio exposiciones de microondas a emulsiones produciéndose un aumento de la rotación molecular y conducción iónica, siendo las ondas electromagnéticas responsables del aumento de temperatura, acelerando de esta forma la separación de las fases (aceite y agua) en la emulsión.

Posteriormente se generaron más investigaciones para la separación de emulsiones usando microondas como técnica alternativa de separación [7-12].

Así entonces la tecnología de microondas representa un potencial aún no explotado como alternativa de reemplazo y mejoramiento de procesos, dada su facultad de generar energía calorífica dentro de la muestra expuesta, aprovechando sus propiedades dieléctricas y eliminando limitantes en los procesos de transferencia de calor tradicionales.

Por tanto el objetivo que se plantea con este estudio es determinar el efecto de las microondas en la separación y en la calidad del aceite obtenido de emulsiones aceite-agua-lodo provenientes del proceso de extracción de aceite crudo de palma.

7.2. Conceptos Teóricos

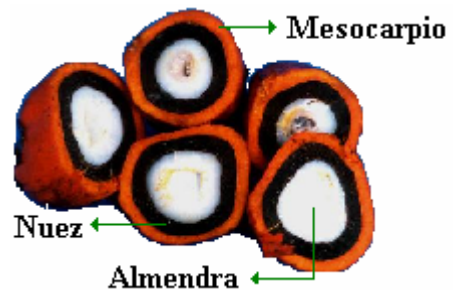
A continuación se muestra una descripción general del proceso de extracción de aceite de palma, haciendo énfasis en la etapa de clarificación, y además los principios fundamentales de la sedimentación por gravedad.

7.2.1. Generalidades del Aceite crudo de palma

El aceite crudo de palma, proviene de la palma africana (*Elaeis guineensis*) originaria del Golfo de Guinea fue introducida en Colombia en 1932 (ver Fig. 7.1). Es un cultivo que tarda entre dos y tres años para producir fruto y puede hacerlo durante 25 años[1]. El fruto de la palma de aceite esta formado por tres secciones; estas son el mesocarpio, la nuez y la almendra (ver Fig. 7.1). El mesocarpio es la parte carnosa del fruto donde se almacena el aceite crudo, la nuez es la corteza que contiene la almendra y finalmente la almendra de la cual se obtiene el aceite de palmiste.



a)



b)

Fig. 7.1 Cultivos de Palma Africana (a) y su fruto (b)

La superficie sembrada de palma en Colombia (haciendo referencia solamente al espacio ocupado por la palma de aceite y calculada con base en densidades de siembra reportada por los productores) corresponde a 275.317 hectáreas, distribuidas en 54 municipios de 15 departamentos como Bolívar, Cesar, Norte de Santander, Santander, Antioquia, Córdoba, Guajira, Magdalena, Caquetá, Casanare, Cundinamarca, Meta, Cauca, Nariño y Valle del Cauca; los cuales a su vez son divididos en 4 grandes grupos con base en su ubicación geográfica: zona norte (32,6%), zona central (23,4%), zona oriental (32,4%) y zona occidental (11,6%), como se ve en la Fig. 7.2.

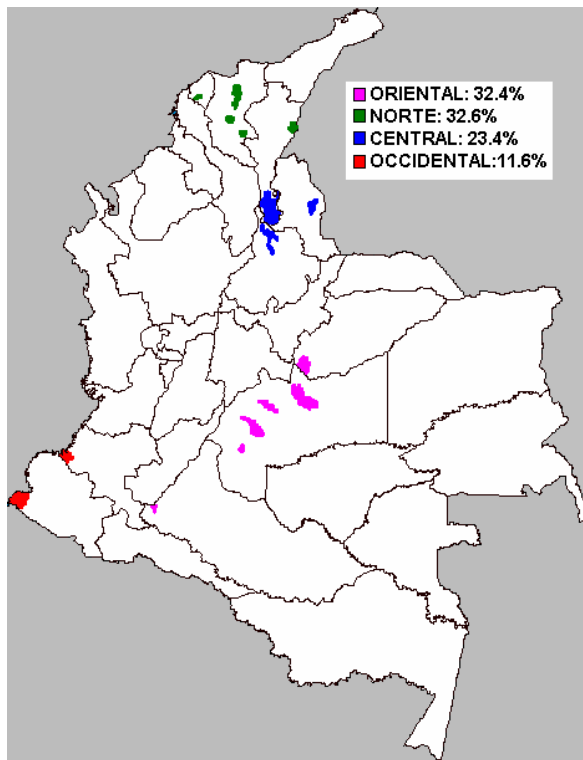


Fig. 7.2 Zonas Palmeras de Colombia

Colombia es el primer productor latinoamericano de aceite de palma y el cuarto a nivel mundial, siendo el cultivo de la palma el principal cultivo de oleaginosas en el país, llegando a producir alrededor de 630.400 toneladas de aceite crudo, extraídas por las 52 plantas extractoras del país; en donde la zona central tiene 24,8% en la participación de la producción nacional [1].

7.2.2. Proceso de extracción de aceite de palma

El proceso de extracción de aceites vegetales se realiza de dos maneras: cuando el contenido de aceite es bajo (menor de 20%) se somete la semilla a la acción de un solvente, si el aceite contenido en la semilla supera el 20% en peso, como en el caso de la palma de aceite, es más usual que el proceso de extracción se realice por prensado[13] . En la Fig. 7.3 se muestra el proceso para la producción de aceite crudo de palma.

En la extracción por prensado, la fruta es sometida a los procesos de esterilización, desfrutado, digestión, prensado, clarificación y secado. En el Anexo A se describen en forma detallada cada una de estas etapas.

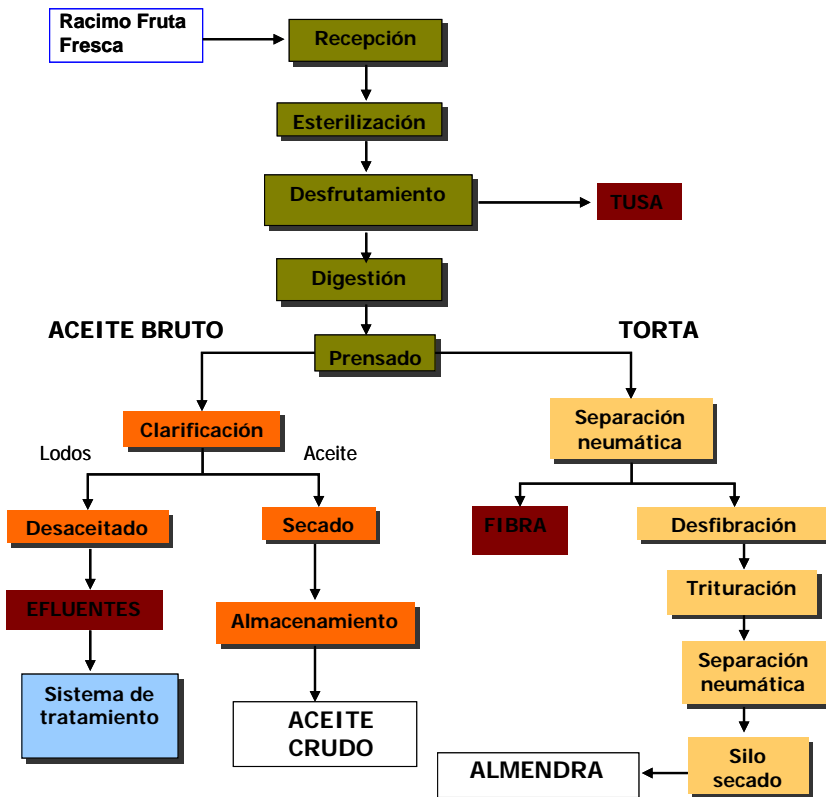


Fig. 7.3 Diagrama de flujo del proceso de extracción de aceite de palma

7.2.3. Fundamentos de sedimentación por gravedad

Es la operación que consiste en separar de una suspensión un fluido claro y un lodo con una concentración elevada de materias sólidas que se depositan por efecto gravitacional y por tener peso específico mayor que el fluido. Se produce sedimentación por gravedad si la densidad de la partícula (ρ) es mayor que la densidad del disolvente (ρ_0).

7.2.3.1 Ecuaciones de Stokes y su influencia en la teoría de sedimentación por gravedad

La ecuación para la velocidad de precipitación, formulada en 1851 por G.G. Stokes es el punto de inicio para cualquier discusión sobre sedimentación[14-16].

$$\text{LEY DE STOKES } V = \frac{(\rho_p - \rho) \cdot g \cdot D_p^2}{18\mu} \quad (7.1)$$

Donde:

ρ_p = Densidad de partículas de aceite,

ρ = Densidad del fluido de aceite crudo,

g = Fuerza de gravedad,

μ = Viscosidad del fluido,

V = Velocidad de levantamiento de partículas de aceite D_p

En este caso particular de la **ley de Stokes** se comprueba qué:

- La velocidad de sedimentación de cada partícula es proporcional a su tamaño.
- La velocidad de sedimentación es proporcional a la densidad de la partícula y a la del medio.
- La velocidad de sedimentación es nula cuando ambas densidades se igualan.

- La velocidad de sedimentación disminuye al aumentar la viscosidad del medio.
- La velocidad de sedimentación aumenta al aumentar el campo de fuerza.

7.2.3.2 Zonas de Sedimentación

Fundamentalmente en las muestras a analizar se dejará entrever la presencia de cuatro zonas, descritas de la siguiente manera y representadas en la Fig. 7.4:

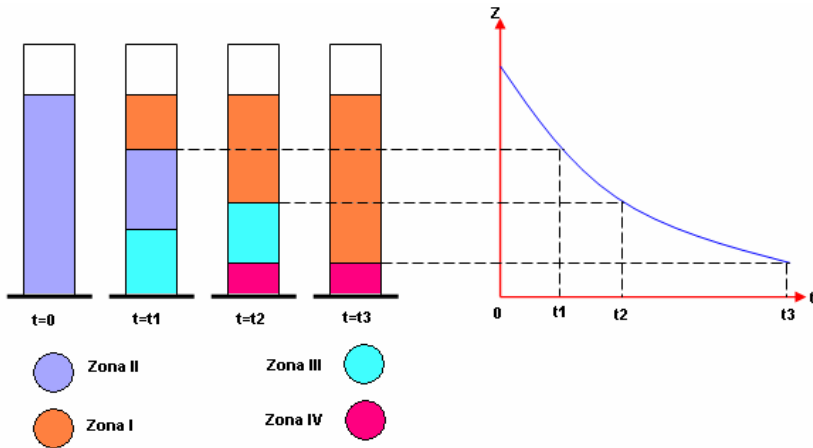


Fig. 7.4 Esquema de zonas de sedimentación correspondientes a las gráficas de tiempo de sedimentación vs altura de líquido claro en la interfase

- Zona I: Región que no contiene agua ni sólidos (zona de aceite claro).
- Zona II: Zona en la cual se observa una mezcla emulsionada con bajo porcentaje de aceite
- Zona III: Fase de transición poco apreciable en la que existe agua y lodos pesados.
- Zona IV: Abarcará la zona de lodos pesados

7.2.3.3 Velocidad y Eficiencia de Sedimentación

La velocidad de sedimentación es definida como la cantidad de aceite recuperado durante la sedimentación por unidad de tiempo, de forma matemática se expresa de la siguiente forma [15, 16]:

$$\text{Velocidad de sedimentación} = \frac{\text{Volumen de aceite recuperado}}{\text{Tiempo}} \quad (7.2)$$

Por otra parte la eficiencia es la relación entre el volumen de aceite recuperado durante la sedimentación con el volumen total presente en la muestra, esto puede llegar a expresarse a través de la siguiente ecuación [15, 16].

$$\% \text{Eficiencia sedimentación} = \frac{\text{Volumen de aceite recuperado}}{\text{Volumen aceite presente en la muestra}} \cdot 100 \quad (7.3)$$

7.2.3.4 Parámetros de calidad del aceite

El aceite de palma para consumo humano en Colombia debe cumplir con parámetros de calidad establecidos por las normas ICONTEC (Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación) para que cumplan con las

normativas de calidad del aceite a nivel internacional. Entre estas se encuentran:

- Acidez Medida en porcentaje de peso de ácidos grasos libres presentes en el aceite. Debe estar entre 2.2-3% a.g.l, según norma ICONTEC 218. La acidez se produce por la acción de la enzima lipasa y es un proceso espontáneo, una fruta suelta recién caída del racimo tiene alrededor de un 2% de acidez, una vez el racimo es cortado, el proceso de acidificación se acelera considerablemente.
- Humedad y sustancias volátiles Menos de 0.1%; norma ICONTEC 287.
- Impurezas Menores de 0.02%; norma ICONTEC 240.
- DOBI (Índice de deterioro a la blanqueabilidad) Esta propiedad determina el grado de oxidación de un aceite debida al exceso de temperatura y oxígeno. Los aceites oxidados son difíciles de blanquear (o no son blanqueables dependiendo del estado de oxidación), ya que los carotenos y los tocoferoles se han degradado y el aceite toma un color marrón opaco. El DOBI se define como el radio de absorbancia entre 445nm y 268nm.(ver Tabla 7.1)

Tabla 7.1 Deterioro de blanqueabilidad del aceite de palma

DOBI	BLANQUEABILIDAD
3-4	Aceites fácilmente blanqueados
1-2	Aceites de calidad pobre
<1	Aceites de uso Industrial

7.3. Materiales y Métodos

7.3.1. Reconocimiento del proceso

Inicialmente, en la Planta Extractora Palmas Oleaginosas Bucarelia S.A. (corregimiento El Pedral, vía Puerto Wilches – Colombia) se identificaron las etapas del proceso de extracción de aceite de palma, los equipos empleados y sus respectivas condiciones de operación. Así como también se localizaron los puntos de muestreo para las seis corrientes propuestas para evaluación (ver Fig. 7.5), cuyos nombres se relacionan a continuación: Condensados de esterilización, licor de prensa, recuperados de centrífuga, descarga del ciclón desarenador, entrada de florentinos y descarga de efluentes a las lagunas de tratamiento. (ver Anexo B)

Tabla 7.2 Condiciones aplicadas para la determinación de las corrientes a estudiar

Factores	Niveles	Especificación de Nivel	Total de Curvas de Sedimentación
Fluidos del proceso	6	<ul style="list-style-type: none"> • Condensados Esterilización • Recuperados centrífuga • Descarga del ciclón • Aceite bruto de prensas • Entrada a Florentinos • Salida de efluentes 	12
Temperaturas iniciales de proceso	1	90 °C	
Repeticiones	2		

Para realizar las pruebas de sedimentación se empleó el montaje que se puede ver en la Fig. 7.6, y consiste básicamente en un baño maría cuya función es mantener la temperatura dentro del rango definido para la realización de la prueba de separación de la emulsión.

Dicho montaje (ver Fig. 7.6) constaba de un vaso de precipitado Schott Duran de 5000 ml., una probeta de vidrio Pyrex de 200 ml. para la muestra, dos pinzas, un soporte y dos termómetros (uno para medir la temperatura del baño y el otro para medir la temperatura de la muestra), y una hornilla eléctrica para calentar.



Fig. 7.6 Montaje para las pruebas de sedimentación

Después de realizar el montaje de sedimentación y de tener listas las muestras, se inició la lectura del volumen de aceite separado en intervalos de tiempo de 10 segundos hasta completar los 5 minutos, después de lo cual entre 5 y 10 minutos se hicieron lecturas cada minuto. Pasando este tiempo se hicieron lecturas cada 5 minutos hasta completar los 50 minutos.

Posteriormente se procesaron los datos para realizar los cálculos de velocidad y eficiencia de sedimentación. Este procedimiento se empleó tanto para las muestras con o sin exposición a microondas de las corrientes seleccionadas.

Teniendo en cuenta que la eficiencia de la sedimentación depende no solo del aceite recuperado sino que también hay que conocer la composición de la muestra inicialmente, se realizaron caracterizaciones volumétricas de cada una de las muestras que iban a ser empleadas para las pruebas. Esta determinación se realizó empleando una centrífuga Clay Adams a 3000 rpm.

Una vez centrifugada la muestra, se hicieron las lecturas de los volúmenes de aceite, agua, lodos livianos, lodos pesados y finalmente del volumen total de muestra presente en el tubo.

En la Fig. 7.7 se representa un resultado típico de composición volumétrica y la forma de realizar el cálculo de la misma, para cualquier muestra en general

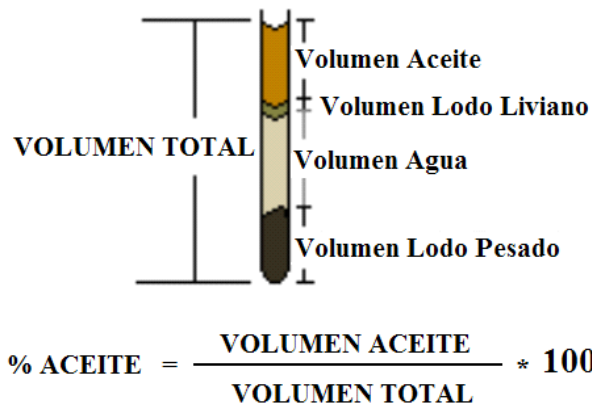


Fig. 7.7 Representación general del cálculo de la composición volumétrica

7.3.3. Segunda fase experimental

En esta etapa se aplicaron dos metodologías diferentes para cada uno de los fluidos escogidos en la etapa anterior: Licor de prensa (LP) y recuperado de centrífuga (RC), para realizar las exposiciones de las muestras a microondas.

7.3.3.1 Experimentación para muestras de Licor de prensa (LP)

Fue necesario realizar una preparación o adaptación de las muestras de licor de prensa en el laboratorio antes de ser expuestas a microondas, pues debido al alto contenido de lodos pesados que caracteriza esta corriente, en las plantas extractoras es necesario agregar agua (aproximadamente a 90° C) para mejorar su fluidez por la tubería.

Por tanto para simular esta situación en el laboratorio se tomaron las muestras de LP sin diluir (en la planta extractora) y se realizaron las diluciones siguiendo los parámetros que se detallan a continuación.

Diluciones de la corriente de Licor de Prensa

En la industrial se controla la adición de agua al licor de prensa con un parámetro conocido como “relación de dilución aceite/agua (λ)”.

Se definieron dos relaciones de dilución en el laboratorio, la primera fue denotada como “relación de dilución calculada” y se representó como λ , y la segunda fue representada como λ_{EXP} que es la “relación de dilución experimental”.

Para hallar la relación de dilución calculada (λ) fue necesario medir inicialmente la composición volumétrica de la muestra del licor de prensa (sin diluir). Para ello se tomaron dos tubos calibrados y se colocaron en una centrífuga a 3000 r.p.m, posteriormente se realizaron las lecturas de los volúmenes de aceite, lodos pesados y el volumen total de la muestra presente en el tubo.

A continuación se calculó por tanteo el volumen de agua necesario para obtener la dilución escogida. Se prepararon diluciones (λ) en un rango de 1 hasta 3 con incremento de 0.25, para un total de 9 tratamientos y cada uno con tres repeticiones.

Este rango fue escogido pues en investigaciones anteriores [13] se comprobó que bajo las condiciones actuales de operación en planta la relación que favorece la sedimentación y mayor recuperación de aceite en la zona de clarificación fue para $\lambda=1.5$, por tanto se realizaron los experimentos en el laboratorio con diluciones cercanas a este valor

Posteriormente a esta etapa se calculó la relación de dilución experimental (λ_{EXP}) que fue medida en el laboratorio (de las diluciones ya preparadas), para así realizar una comparación y saber el comportamiento real del agua con el lodo pesado presente en la muestra.

La preparación de estas diluciones (λ y λ_{EXP}) se puede ver en el siguiente diagrama.

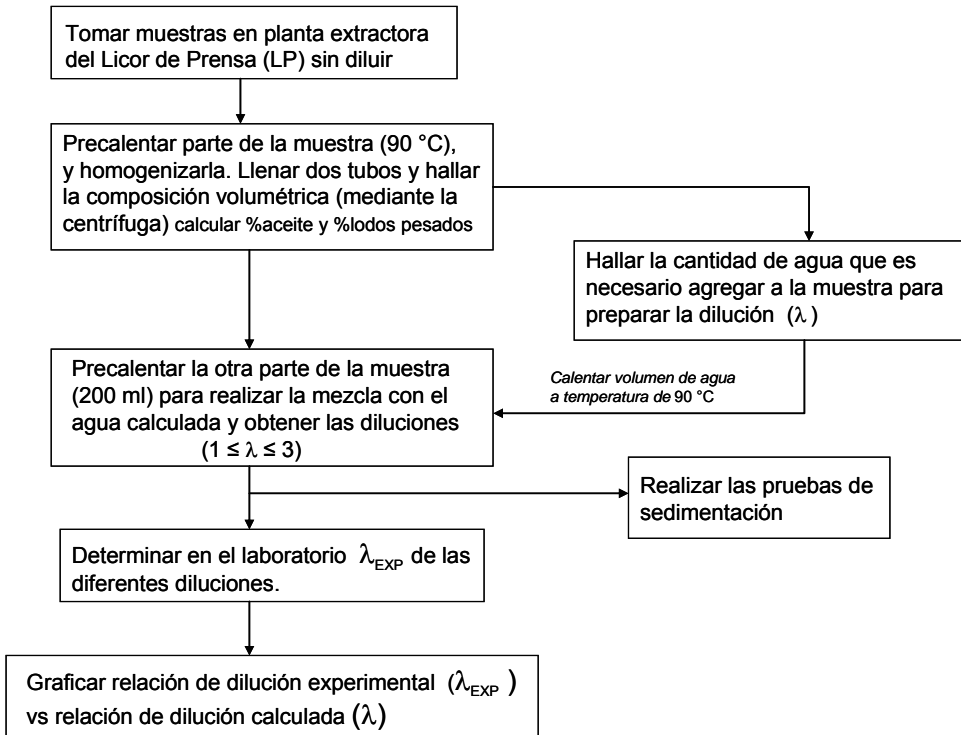


Fig. 7.8 Esquema de preparación de las diluciones de la corriente de licor de prensa (LP)

Es importante aclarar que en la fase de experimentación para realizar las exposiciones a microondas de la corriente de licor de prensa (LP), la relación que se empleó fue la relación de dilución calculada (λ).

Las comparaciones entre λ y λ_{EXP} se hicieron para observar el comportamiento del agua dentro de la mezcla (agua-lodo) y hallar su correlación

Efecto de las Microondas sobre la velocidad y eficiencia de sedimentación

En el desarrollo de esta etapa, la temperatura inicial de entrada de las muestras antes de ser expuestas a microondas, fue de 40° C, ya que se comprobó que a temperaturas mayores y con tiempos de exposiciones superiores a 40 s, las muestras presentaban ebullición violenta.

Además se determinó la temperatura a la cual debe permanecer cada montaje de sedimentación para cada una de las pruebas a realizar, esto con el fin de evitar que se presentara interferencias del efecto térmico sobre la separación de la emulsión.

A continuación en la Tabla 7.3 se presenta un resumen de las condiciones empleadas para realizar las exposiciones a microondas de las muestras de licor de prensa (LP).

Tabla 7.3 Condiciones aplicadas para la corriente licor de prensa, para ser expuesta a microondas

Factores	Nivel	Especificación de Nivel	Total de Exp. MW	Total de Exp. incluyendo Testigo
Relación dilución aceite/agua	5	$1 < \lambda < 3$ con intervalos de 0.5	150	155
Temp. Inicial	1	40 ° C		
Frecuencia Horno	1	2.45 GHz		
Potencia Horno	1	900 W		
Tiempos exp.	6	10s < t < 60s con incrementos de 10 s		
Repeticiones	5			

7.3.3.2 Experimentación para muestras de recuperado de centrífuga

Las condiciones de trabajo empleadas en el laboratorio con las muestras de recuperado de centrífuga se pueden ver resumidas en la Tabla 7.4, para realizar las exposiciones a microondas de las muestras.

Tabla 7.4 Condiciones aplicadas para la corriente recuperado de centrífuga, para ser expuesta a microondas

Factores	Nivel	Especificación de Nivel	Total Exp. MW	Total Exp. incluyendo Testigo
Temp. Inicial	1	40 ° C	30	31
Frecuencia Horno	1	2.45 GHz		
Potencia Horno	1	900 W		
Tiempos exp.	6	10s < t < 60s con incrementos de 10 s		
Repeticiones	5			

7.3.4. Tercera fase experimental

Para determinar el efecto de las microondas en la calidad del aceite recuperado, se realizó un estudio del perfil de ácidos grasos mediante la obtención y cuantificación de sus metilésteres por cromatografía de gases con detector de ionización en llama (HRGC – FID), según las normas ISO 5509 (Animal and Vegetable Fats and Oils – Preparation of Methyl Ester of Fatty Acids) y 5508 (Animal and Vegetable Fats and Oils – Analysis by Gas Chromatography of Methyl Ester of Fatty Acids), respectivamente.

Como patrones de referencia se emplearon la mezcla Supelco™ 37 Component FAME Mix, Supelco, Bellafonte, PA, Cat. No.47885–U y la mezcla de estándares de metilésteres de ácidos grasos GLC–10, GLC–50, GLC–70, GLC–80, GLC–100, Matreya, Inc., Pennsylvania, USA.

El análisis cromatográfico de las muestras se hace en un cromatógrafo de gases (GC) AT 6890N (Agilent Technologies, Palo Alto, California, USA), con detector de ionización de llama (FID). La columna empleada en el análisis fue DB-23 (J & W Scientific, Folsom, CA, EE.UU) (50%-cianopropil-poli(metilsiloxano), 60 m × 0.25 mm × 0.25 μm). La inyección se realizó en modo split (51:1) (V_{iny} : 2 μl).

El análisis del perfil de ácidos grasos fue realizado en el laboratorio de cromatografía de la Universidad Industrial de Santander (Bucaramanga-Colombia)

Para verificar el efecto de las microondas en la calidad del aceite recuperado, se realizan pruebas de análisis de calidad como: DOBI (Índice de deterioro a la blanqueabilidad), acidez, impurezas y humedad de las muestras de aceite recuperado con o sin exposición a microondas provenientes de las corrientes estudiadas

Estas pruebas fueron realizadas en el Laboratorio de Caracterización de Aceites del Centro de Investigación en Palma de Aceite – Cenipalma (El Palmar la Vizcaína – Barrancabermeja (Colombia)).

La metodología experimental empleada en general se puede resumir en el diagrama mostrado a continuación en la Fig. 7.9.

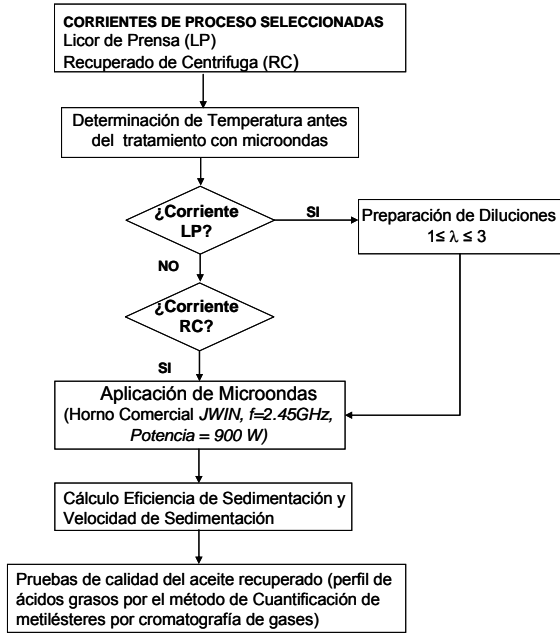


Fig. 7.9 Esquema de la parte experimental
 (LP = Licor de Prensa , RC = Recuperado de Centrifuga)

7.4. Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos en la parte experimental se presentan a continuación, divididos en las tres fases experimentales enunciadas en el numeral anterior.

7.4.1. Resultados primera fase

Después de haber identificado el proceso de extracción de aceite, se inició la selección de los dos fluidos con mejores resultados de velocidad y eficiencia de sedimentación. Y luego de analizar los resultados, las corrientes seleccionadas fueron el licor de prensa (LP) y el recuperado de centrífuga (RC), las otras cuatro corrientes presentaron velocidades nulas de sedimentación.

7.4.2. Resultados segunda fase

Para evaluar el impacto de las microondas sobre las emulsiones de aceite-agua –lodo se hicieron diferentes exposiciones para cada una de las corrientes seleccionadas para este estudio.

7.4.2.1 Muestras de licor de prensa (LP) para ser expuestas a microondas

Determinación de la relación existente entre λ_{EXP} y λ

Las diluciones fueron preparadas siguiendo el procedimiento especificado en la sección 7.3.3.1.

En la Fig. 7.1 se muestran los datos experimentales de las diluciones y su tendencia (con un ajuste lineal del 98.02%), también se encuentra representado el comportamiento ideal entre la relación de dilución experimental λ_{EXP} y la dilución calculada (λ). Es decir, que para un valor de λ (conociendo el valor de agua que debe agregarse a la muestra sin diluir de LP) su correspondiente λ_{EXP} tuviese aproximadamente el mismo valor numérico.

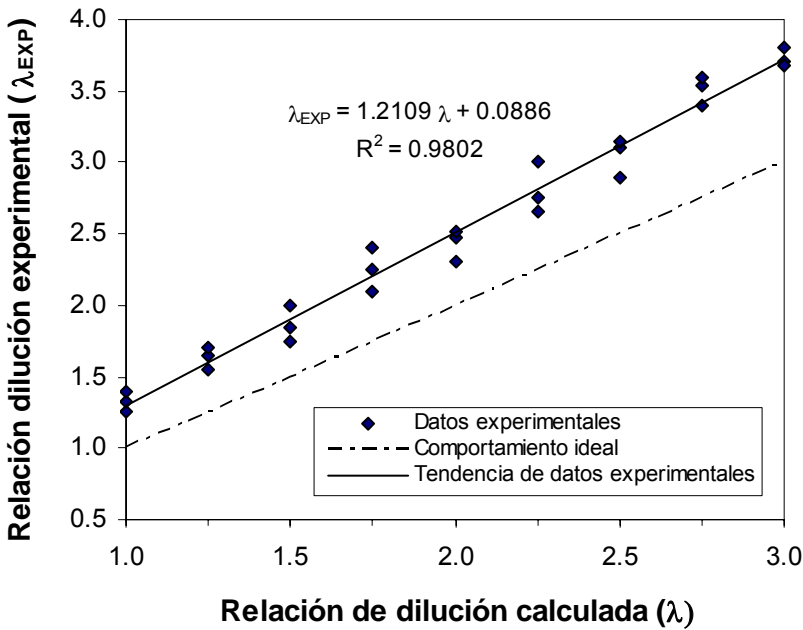


Fig. 7.10 Comportamiento de la relación de dilución experimental (λ_{EXP}) vs relación de dilución calculada (λ)

Se puede ver en la Fig. 7.10 que a medida que la cantidad de agua agregada a la muestra de licor de prensa (sin diluir) disminuye equivale a un aumento en los valores de las diluciones calculadas (λ).

En general cuando el volumen de agua calculado para preparar una determinada dilución (λ) es igual o mayor que la cantidad de volumen de aceite presente en la muestra, la diferencia entre el comportamiento experimental y el calculado está alrededor de 0.299, y de manera análoga cuando dicho volumen de agua es menor que el volumen de aceite presente en la muestra dicha diferencia aumenta hasta 0.72. Estas diferencias se pueden explicar por el grado de absorción de agua que tienen los lodos pesados presentes en la corriente de licor de prensa.

7.4.2.2 Evaluación del efecto de las microondas sobre la velocidad y eficiencia de sedimentación y calidad del aceite recuperado

Previo al tratamiento con microondas de las muestras de licor de prensa y recuperado de centrífuga, se debe determinar la temperatura de salida de ellas después de ser irradiadas con microondas. Dado que esta temperatura es necesario conocerla para realizar adecuadamente los montajes de las pruebas de sedimentación y de esta manera evitar que al efecto de las microondas se le sume el efecto térmico. La temperatura inicial empleada en las muestras fue de 40 °C.

A continuación se pueden ver las temperaturas de salida de las muestras de licor de prensa y recuperado de centrífuga en la Tabla 7.5 y Tabla 7.6 respectivamente.

Tabla 7.5 Temperatura final de la corriente licor de prensa, para diferentes diluciones y tiempos de exposición a microondas (temp. inicial= 40°C)

Tiempo de exposición a MW (s)	Relación de dilución (λ)				
	1	1.5	2	2.5	3
10	46.8	47.8	45.8	50.2	48.8
20	54.0	56.0	56.8	58.8	59.6
30	59.2	64.6	67.8	67.2	69.8
40	72.8	71.2	79.0	75.6	74.2
50	74.8	80.2	80.6	82.2	83.8
60	81.8	83.8	85.2	84.4	89

Tabla 7.6 Temperatura final de la corriente recuperado de centrífuga (temp. inicial= 40°C)

Tiempo de exposición a MW	Temperatura final
10	48.4
20	58.8
30	62.0
40	70.6
50	78.8
60	82.4

Después de tener todos los datos de las pruebas de sedimentación para las dos corrientes LP y RC, así como de las muestras testigo; se analizaron los resultados con un paquete estadístico llamado STATISTIX versión 8.0;

el método estadístico empleado fue el test de Tuckey, con un nivel de significancia (α) de 5% para el LP. Así como también para la corriente de recuperado de centrífuga, se analizaron los datos mediante el diseño experimental de diagrama de bloques completamente aleatorizados con el mismo nivel de significancia que para la corriente de LP.

En la Tabla 7.7 se observan los valores de la velocidad de sedimentación de las corrientes de proceso estudiadas: Licor de prensa (LP) y recuperado de centrífuga (RC), antes y después de ser expuestas a microondas, con los mejores tratamientos obtenidos: Para la corriente de LP una relación aceite/agua de $\lambda=2.5$ y $t_{exp MW} = 30$ s, y para la corriente de RC con $t_{exp MW} = 20$ s. Así como también los valores encontrados para diluciones de $\lambda=1.5$ de la corriente de licor de prensa.

En la primera parte de la Tabla 7.7 se muestran los valores de la velocidad de sedimentación para diluciones de $\lambda= 1.5$, estos valores presentan un mejor comportamiento que las diluciones de $\lambda= 2.5$, de esta manera se corroboran investigaciones anteriores sobre diluciones en plantas extractoras [13]

En la segunda parte de la Tabla 7.7 se observa un incremento en el aceite recuperado por minuto en las muestras expuestas a microondas, para diluciones aceite/agua de $\lambda= 2.5$. Siendo mayores estos valores en el intervalo de 3 a 10 minutos.

Sin embargo, si se implementa la dilución de $\lambda = 2.5$ (resultado obtenido en esta investigación) permitiría obtener un ahorro del 40% en el agua de dilución empleada en el proceso. Esto se reflejaría en la disminución en los costes totales de producción y en el impacto ambiental del proceso de extracción de aceite de palma, ya que reduciría el volumen de agua consumido por unidad de producto (Consumo de agua unitario CHU) [17].

En la Tabla 7.7 también se muestran los datos de RC, para exposiciones a microondas de 20 s. Los valores de las velocidades de sedimentación son mayores para las muestras irradiadas comparativamente con los resultados obtenidos para la muestra testigo. Mostrándose un aumento de aceite recuperado en los primeros 10 minutos.

Tabla 7.7 Velocidad de sedimentación para LP y RC

Corriente	$t_{\text{exposición a MW}}$	Velocidad de Sedimentación (aceite recuperado ml / min)			
		Tiempo de la prueba de sedimentación (min)			
		3	5	10	50
LP $\lambda=1.5$	$t_{\text{exp}} = 30$ s	10.53	7.12	3.88	0.90
	Testigo ($t_{\text{exp}} = 0$ s)	23.33	15.20	7.60	1.52
LP $\lambda=2.5$	$t_{\text{exp}} = 30$ s	15.20	11.36	6.48	1.60
	Testigo ($t_{\text{exp}} = 0$ s)	12.67	10.00	6.40	1.52
RC	$t_{\text{exp}} = 20$ s	9.333	6.160	3.320	0.728
	Testigo ($t_{\text{exp}} = 0$ s)	6.667	4.400	2.400	0.600

Al comparar la cantidad de aceite recuperado en las dos corrientes estudiadas (LP y RC) expuestas a microondas; se observa que es mayor en el licor de prensa dado que es una corriente inicial donde el porcentaje de aceite presente es más alto que en la corriente de recuperado de centrifuga.

En la Fig. 7.11 se observa el tiempo de sedimentación vs la velocidad de sedimentación de las corrientes de LP y RC, con y sin exposición de microondas. Se muestra una alta variación en los valores de la velocidad de sedimentación durante los primeros 10 minutos para las muestras expuestas a las microondas, siendo más significativo el cambio en la corriente de RC que para el LP.

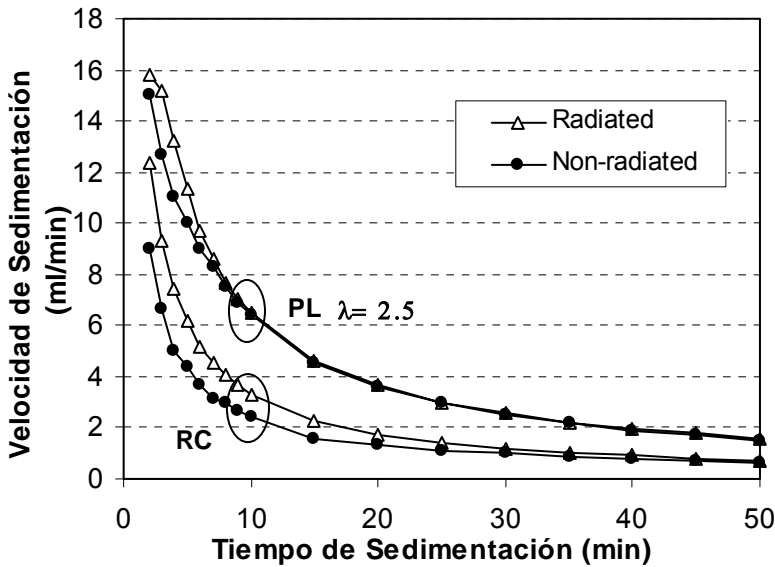


Fig. 7.11 Perfiles de velocidad para licor de prensa $\lambda = 2.5$ con $t_{exp\ MW} = 30$ s y recuperados de centrifuga con $t_{exp\ MW} = 20$ s

Se puede ver en la Fig. 7.11 que en las muestras de RC expuestas a microondas ($t_{exp\ MW} = 20\ s$) se aumenta la velocidad de sedimentación. También se lograría una reducción en el requerimiento del consumo de vapor, pues con las condiciones actuales en planta es necesario mantener una temperatura de 90°C , la cual disminuiría si las muestras son expuestas a microondas, a una temperatura cercana a los $58\ ^{\circ}\text{C}$. Lo que representaría un ahorro energético y por tanto una reducción en los costes totales de producción.

En la Fig. 7.12 se muestra los perfiles de eficiencia de sedimentación para la corriente de licor de prensa (LP) con diferentes relaciones de dilución (λ).

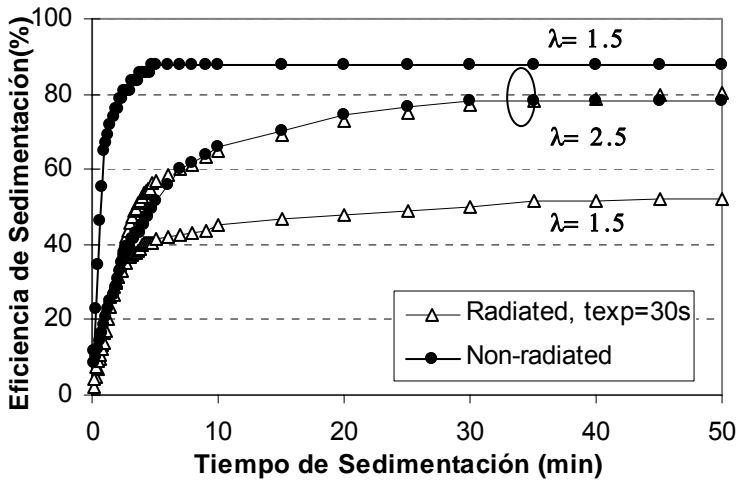


Fig. 7.12 Perfil de eficiencia de sedimentación de LP con y sin tratamiento con microondas para $\lambda=1.5$ y $\lambda=2.5$ ($t_{exp\ MW} = 30\ s$)

Se observa en la Fig. 7.12 que para la relación de dilución de $\lambda=2.5$ con $t_{exp\ MW}=30$ s aumenta la eficiencia de recuperación de aceite comparativamente con la muestra testigo. Estos cambios son más marcados en los primeros 10 minutos.

Así como también se puede ver que para valores de dilución de 1.5 la eficiencia de sedimentación es mayor para la muestra testigo, corroborando lo expuesto por otras investigaciones respecto a diluciones aceite/agua empleadas en plantas extractoras [13].

Sin embargo si se implementa en las plantas extractoras un cambio en la relación de dilución de 1.5 a 2.5 con $t_{exp\ MW}=30$ s, se lograría un ahorro en el agua de dilución y una disminución de la temperatura de proceso de la corriente de LP de 90 °C a 60 °C lo que implicaría una disminución en el requerimiento de energía y por tanto un ahorro en los costes totales de producción.

En la Fig. 7.13 se observa el porcentaje de eficiencia de sedimentación de la corriente de RC vs el tiempo de sedimentación. Se observa, que el porcentaje de eficiencia de recuperación de aceite aumenta por encima del 45% cuando la corriente de RC es tratada con microondas. El mayor incremento de la eficiencia de recuperación de aceite se presenta en los primeros 10 minutos.

La corriente de RC es de gran interés pues es la última etapa en la que se lograría recuperar aceite de los lodos, y éste podría ser recirculado directamente a la etapa inicial (zona de clarificación).

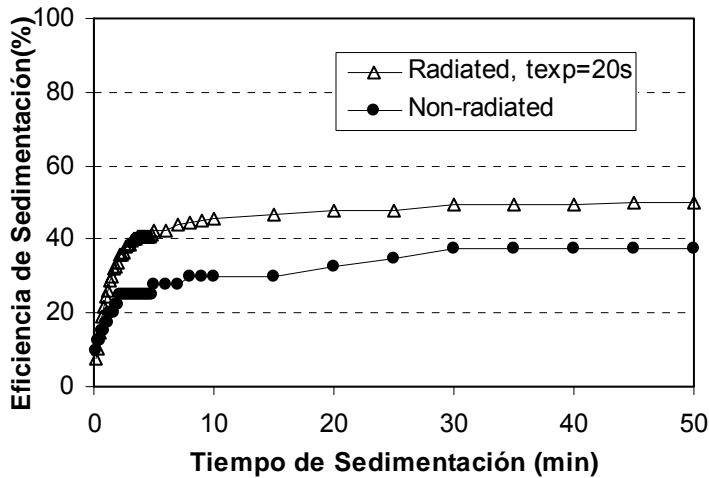


Fig. 7.13 Perfil de eficiencia de sedimentación de RC y muestra sin tratamiento con MW ($t_{exp\ MW} = 20\ s$)

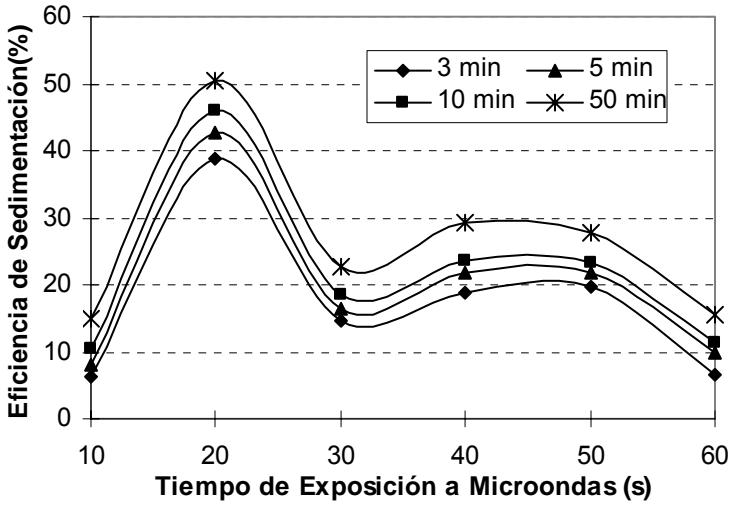
En general en la Fig. 7.12 y Fig. 7.13 se puede observar que el mayor efecto en la eficiencia de separación de aceite en las corrientes de RC (con $t_{exp\ MW} = 20\ s$) y LP ($\lambda=2.5$, $t_{exp\ MW} =30\ s$) expuestas a microondas se presenta en los primeros minutos, esto se debe a la influencia de las microondas sobre el equilibrio de cargas y polaridades en las emulsiones aceite-agua-lodo lo que hace que se puedan separar sus componentes.

Sin embargo, después de los primeros minutos, la eficiencia de sedimentación se hace más lenta sin mostrar cambios bruscos, lo que indica que el agua presente en las emulsiones es mínima o esta absorbida por los lodos pesados, dificultando entonces la separación por efecto de las microondas.

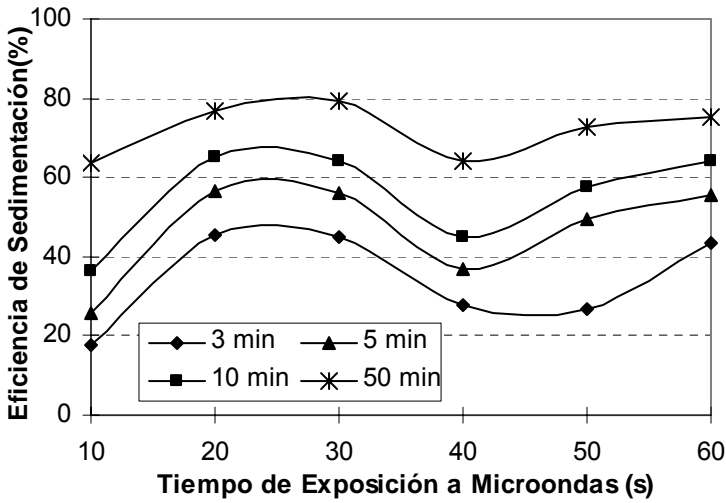
En la Fig. 7.14 se muestran graficas de eficiencia de sedimentación vs el tiempo de exposición a microondas para las corrientes de recuperado de centrífuga (RC) y licor de prensa (LP) a diferentes tiempos de sedimentación (3, 5, 10 y 50 minutos).

Para ambas corrientes se observa en la Fig. 7.14 que existe dos condiciones bajo las cuales se logran alcanzar los valores más altos de eficiencia de sedimentación, el primer pico de las curvas se registra entre los 20 y 30 s de exposición a las microondas y el segundo al llegar a los 60 s de irradiación aunque estos últimos valores no logran superar a los obtenidos en el primer rango.

Por tanto se puede concluir que existe un óptimo en la energía otorgada a las moléculas por las microondas, dicha energía se logra con exposiciones entre 20 y 30 s y con tiempos mayores la separación de la emulsión se debe principalmente al efecto térmico, siendo este menor que el efecto del campo electromagnético aplicado.



a)



b)

Fig. 7.14 Comportamiento de la Eficiencia de Sedimentación respecto a los tiempos de exposición a) para RC, b) para LP con $\lambda=2.5$

7.4.3. Resultados tercera fase

Para determinar el efecto de las microondas en la calidad del aceite recuperado, se tomaron dos muestras de aceite para el análisis del perfil de ácidos grasos; una de esas muestras fue irradiada durante un minuto a potencia máxima y la otra muestra corresponde al aceite sin tratamiento con MW o muestra testigo.

Tabla 7.8 Condiciones de muestreo y exposición a MW del aceite tomado de la salida del secador de vacío para ser analizadas en el cromatógrafo

Parámetros y/o condiciones de experimentación		Observaciones
$T_{inicial}$ (° C)	75 ° C	Fue necesario precalentar para al final obtener una temperatura cercana al valor máximo que se manejó en las pruebas de sedimentación con MW
T_{final} (° C)	83.33 ° C	
$T_{exposición}$ (s)	60 s	Condiciones extremas de exposición a MW
Nivel de potencia	Máximo	
% Humedad _{inicial}	0.06%	Antes de ser precalentado el aceite
% Humedad _{final}	0.02%	Después de haber sido precalentado el aceite

Las muestras a analizar fueron tomadas a la salida del secador de vacío, este aceite está libre de lodos y debe contener baja humedad, ya que corresponde al aceite que posteriormente será almacenado y puesto para la venta. Este tipo de aceite fue usado debido a que al equipo de cromatografía empleado en esta prueba no pueden ser introducidas muestras con sólidos presentes, por esta razón no se empleó aceite proveniente de alguna de las corrientes estudiadas en esta investigación (licor de prensa y recuperado de centrífuga).

Adicionalmente para mantener un rango de temperatura similar al empleado durante las pruebas de sedimentación y de esa forma contar con las mismas condiciones térmicas, se precalentaron las muestras antes de ser irradiadas. En la Tabla 7.8 se resumen las condiciones de muestreo y exposición a MW para esta fase experimental

En la Tabla 7.9 se muestran los valores del perfil de ácidos grasos realizado bajo la técnica de cromatografía de gases con detector de ionización en llama (normas ISO 5508 y 5509 relacionadas con el análisis de grasas y aceites animales y vegetales). Estas pruebas se realizaron en el laboratorio de cromatografía de la Universidad Industrial de Santander (Bucaramanga- Colombia).

En la Tabla 7.9 se observa que los valores de los perfiles de ácidos grasos no varían en las muestras expuestas a MW, siendo de gran importancia este resultado ya que refleja la *no isomerización* de ácidos grasos de cis a trans, que sería perjudicial en la calidad del aceite

Tabla 7.9 Resultados de perfil de ácidos grasos según norma ISO 5508 y 5509 antes y después de tratarse con MW

Ácido Graso	Cantidad Relativa %		
	Composición Típica de aceite [1]	Composición Muestra testigo	Composición Muestra Radiada
Palmítico	44.5	41.1	41.5
Esteárico	5.0	5.1	5.1
Oleico	42.5	41.1	40.8
Linoléico	10.3	9.2	9.1

En la Tabla 7.10 se muestran las pruebas de calidad realizadas a muestras del proceso que tenían las mismas condiciones experimentales usadas como son: índice de deterioro a la blanqueabilidad, acidez, impurezas y humedad de las muestras de aceite recuperado con o sin irradiación a microondas de las corrientes estudiadas

En la primera columna de la Tabla 7.10 se observa el índice de deterioro a la blanqueabilidad (DOBI) cuyos valores están por encima de dos, tanto para las muestras con o sin tratamiento con MW, siendo por tanto aptos para el consumo humano (ver Tabla 7.1).

Se observa que en la corriente de LP con una dilución $\lambda = 2.5$ y un tiempo de exposición a microondas por 30 s, hay un aumento en el DOBI lo que favorece la calidad del aceite recuperado.

Tabla 7.10 Resultados del análisis de calidad de las muestras antes y después de ser expuestas a MW

Nombre	DOBI	% Acidez ácido palmítico	% Impurezas	% Humedad y materia volátil
Licor de Prensa $\lambda = 2.5$ – Testigo	2.413	1.771	0.682	1.065
Licor de Prensa $\lambda = 2.5 - t_{exp} 30$ s	2.495	1.659	0.382	1.090
Recuperados de Centrífuga - Testigo	2.473	2.469	0.881	2.890
Recuperados de Centrífuga - $t_{exp} 20$ s	2.196	2.219	0.295	2.395

Así mismo se puede observar en las otras columnas de la Tabla 7.10 que tanto el porcentaje de acidez como el contenido de impurezas disminuyen en las muestras expuestas a microondas, lo que significa una mejora en la calidad del aceite recuperado.

Al lograrse una variación del porcentaje de impurezas en las muestras tratadas con microondas en las dos corrientes (LP y RC) se eliminan sólidos en suspensión que no han podido ser eliminados en las etapas de sedimentación y centrifugado en el proceso.

También se muestra en la Tabla 7.10 los valores del porcentaje de humedad y materia volátil, cuyos valores disminuyen en la corriente de recuperado de centrífuga (RC) después de ser expuesta a las microondas. Esto es favorable, debido a que en las últimas etapas del proceso se hacen

esfuerzos por retirar humedad del aceite antes de ser finalmente almacenado.

7.5. Conclusiones

- La aplicación de las ondas electromagnéticas a frecuencia de microondas sobre emulsiones aceite-agua-lodo provenientes del proceso de extracción de aceite de palma incrementa la velocidad de sedimentación. Esto refleja el hecho de que este tipo de emisión logra romper los equilibrios de cargas y polaridades en las emulsiones tratadas. En general, los mejores resultados de velocidad y eficiencia de sedimentación para LP y RC se obtienen para tiempos de exposición entre 20 – 30 s, debido a que existe un óptimo para la energía vibracional que se le da a los enlaces; con ese tiempo se llega a la energía de polarización de los enlaces y con otros mayores se le entrega más de lo que necesita y la emisión se manifiesta con un efecto térmico.
- En la corriente de LP, al utilizar una relación de dilución aceite/agua de 2.5, se lograría un ahorro cercano del 40% en el agua de dilución en el proceso. Lo que conllevaría a una disminución en los costes de producción en plantas extractoras de aceite.
- Se puede concluir que la exposición a microondas no afecta la calidad del aceite recuperado.
- El trabajo de investigación desarrollado no permite la aplicación inmediata de la tecnología de microondas para las plantas extractoras de aceite de palma en Colombia, debido a que sólo se han irradiado

mezclas aceite–agua–lodo en régimen estático; pero se observó que existe un efecto favorable en la separación de las emulsiones presentes en los fluidos del proceso mediante el uso de técnicas no contaminantes de bajo impacto ambiental, como son las microondas.

7.6. Bibliografía

- [1] Fedepalma, *Estadísticas de la Palma de Aceite en Colombia (Anuario) 2006*
- [2] W. J. Klaila, "Method and apparatus for controlling fluency of high viscosity hydrocarbon fluids " U.S: 4067683, 1978.
- [3] N. O. Wolf, "Use of microwave radiation in separating emulsions and dispersions of hydrocarbons and water " U.S: 4582629, 1986.
- [4] C. S. Fang, P. M. C. Lai, B. K. L. Chang, and W. J. Klaila, "Oil recovery and waste reduction by microwave radiation," *Environmental Progress*, vol. 8, pp. 235-238, 1989.
- [5] C. S. Fang and P. M. C. Lai, "Microwave heating and separation of water in oil emulsions," *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, vol. 30 No.1, pp. 46-57, 1995.
- [6] C. C. Chieh and C. Y. Ching, "Demulsification of w/o emulsions by microwave radiation," *Separation Science and Technology*, vol. 37 No.15, pp. 3407-3420, 2002.
- [7] K. Khalid and e. al., "Variation of dielectric properties of oil palm mesocarp with moisture content and fruit maturity at microwave frequencies," *Elais*, vol. 8, pp. 83-91, 1996.
- [8] T. H. Ong and T. Gapor, "Applications of microwave technologies and their potential assimilation in the palm oil industry," *Palmas*, vol. 19, pp. 75-86, 1998.
- [9] T. Owens, "Application of microwave radiation in a centrifuge for the separation of emulsions and dispersions," US: 5911885, 1999.
- [10] J. R. J. Pare, "Microwave-assisted natural products extraction," U.S. : 5002784, 1991.

- [11] M. C. Chow and A. N. Ma, "Microwave in the processing of fresh palm fruits," in *Proceedings of the 2001 PIPOC International Palm Oil Congress - Chemistry and Technology*, Malaysian, 20-22 August 2001, pp. 3-8.
- [12] P. Rajinder and J. Masliyah, "Use of microwave for demulsification of water in oil emulsions," *AOSTRA Journal of Research*, vol. 7, pp. 155-162, 1991.
- [13] O. Díaz, E. F. Castillo, and E. Yañez, "Estudio del nivel de dilución apropiado del licor de prensa en el proceso de extracción de aceite de palma, apoyado en el diseño y evaluación de un sistema de control automático," in *Facultad de Fisicoquímicas Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander*, 2005.
- [14] W. McCabe, J. Smith, and P. Harriott, *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química*, 6ta. ed.: Ed. McGraw-Hill, 2002.
- [15] R. H. Perry and D. Green, *Manual del Ingeniero Químico*, 7ma. ed. vol. I: Ed. Mc Graw Hill, 2001.
- [16] R. E. Treybal, *Operaciones de transferencia de masa*: Ed. Mc Graw Hill, 1988.
- [17] E. F. Castillo and e. al, "Sistema de información para la evaluación ambiental de sectores productivos," Convenio: Universidad Industrial de Santander (UIS) e Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM), 1999.

CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS



Capítulo 8.

Conclusiones y Líneas Futuras

8.1. Conclusiones y Líneas Futuras

Las conclusiones y líneas futuras más importantes que se pueden extraer del trabajo realizado son las siguientes:

En el capítulo tres se hizo un estudio detallado de los sistemas dispersos en general, y específicamente de aquellos con fases dispersas líquidas y medio dispersante líquidos no miscibles, comúnmente denominadas emulsiones.

Se estudiaron las principales características de las emulsiones, su clasificación, sus propiedades, forma de preparación y técnicas de separación de sus fases. En este capítulo quedo de manifiesto la necesidad de plantear métodos alternativos tanto de caracterización, separación y calentamiento favorables para optimizar en costo y beneficio ambiental los diferentes procesos donde están presentes estos sistemas.

Como líneas futuras podría extenderse este estudio a emulsiones del tipo múltiple (W/O/W), microemulsiones y en general a sistemas coloidales reales presentes en procesos industriales.

En el capítulo cuatro se ha descrito la relación entre las propiedades dieléctricas de los materiales y la polarización de los mismos, es decir la capacidad molecular de estos materiales de ser polarizados cuando hacemos pasar una onda electromagnética a través de ellos. Esta relación nos permite identificar procesos de cambio en los cuales la polarización puede verse alterada y por ende modificar las propiedades dieléctricas de los materiales durante el proceso. Estas variaciones pueden ser aprovechadas para caracterizar y monitorizar los procesos mediante sensores de microondas que será una de las líneas futuras de aplicaciones que se derivarán de la tesis.

Otra línea futura que se debe mencionar es encontrar la relación entre las propiedades dieléctricas y otras características importantes de las emulsiones como son el potencial zeta y la viscosidad. Encontrar esta relación permitiría realizar caracterizaciones de forma más ágil y aportarían información básica para predecir el comportamiento de las emulsiones en las diferentes etapas (iniciales, intermedias ó finales) de los procesos industriales en donde están presentes y de esta forma plantear alternativas a los métodos convencionales empleados en la actualidad.

En el capítulo cinco se determinaron los protocolos de preparación en el laboratorio de emulsiones agua en aceite (W/O) de composición química similar a las encontradas en procesos industriales.

Se observó en el laboratorio que es importante escoger un tensoactivo y un homogenizador (agitador) adecuado para lograr la estabilidad de la emulsión. Así como también que un factor determinante en la formación de la emulsión es el tiempo de agitación al mezclar la fase dispersa y continua, dado que sino se realiza adecuadamente puede ocasionar la inversión de la misma.

Al aumentar el porcentaje de agua en las emulsiones se observó que su viscosidad aumenta, pero también su inestabilidad. Las emulsiones con fase externa SAE40 son más estables que las emulsiones con fase externa ácido oleico.

En el capítulo cinco además se determinó el protocolo para medir las propiedades dieléctricas empleando el sistema de medida conformado por un analizador de redes y como técnica de medida se escogió la sonda coaxial por ser la más empleada para este tipo de muestras (emulsiones).

En esta etapa se concluyó que es muy importante al realizar la medida de las propiedades dieléctricas en este tipo de material tener en cuenta factores externos en la interfaz sonda/material como es la presencia de aire, polvo; y otros factores tales como la cantidad de muestra, y los errores en la calibración entre otros, pues afectan considerablemente a los resultados.

También se determinó en el capítulo cinco el protocolo para medir la conductividad eléctrica, siendo una característica muy difícil de hallar en este tipo de emulsiones W/O, dado que la fase que determina la conductividad eléctrica es la fase externa y en este caso al ser aceite su

conductividad es mínima o nula y por tanto requiere equipos de alta sensibilidad para hallarse, lo que implica más costo y exigencia en la medida.

Como línea futura se puede plantear incorporar a las emulsiones iones (NaCl) pues en emulsiones reales como las presentes en pozos de petróleo se encuentra aceite y agua (con presencia de iones disueltos). Esto con el fin de mirar la variación en su estabilidad y en sus propiedades dieléctricas.

También se podrían plantear estudios ampliando el rango de frecuencias, pues hay factores que se manifiestan en otros rangos como por ejemplo la frecuencia de relajación.

En el capítulo seis se muestran los resultados obtenidos en la parte experimental en donde se hace un estudio de las propiedades dieléctricas de emulsiones del tipo agua en aceite, en un rango variable de frecuencia. Se compararon emulsiones con fases externas de composiciones químicas diferentes y un intervalo de porcentajes de agua.

Se ha comprobado que las propiedades dieléctricas varían según la composición química del aceite y el porcentaje de agua presente en la emulsión. El comportamiento dieléctrico en un rango de frecuencias de 1 a 4 GHz es invariable para los dos prototipos de emulsiones W/O preparadas en el laboratorio. Se encontró además que los valores experimentales obtenidos concuerdan con los resultados de otros investigadores, así como también con el modelo empírico de Tobías que describe el comportamiento

de las emulsiones del tipo W/O bajo la presencia de un campo electromagnético a frecuencias de microondas en un rango de 1 a 4 GHz.

En el capítulo seis también se muestra que se puede predecir la profundidad de penetración de las microondas en las emulsiones del tipo W/O, y de esta forma obtener información básica para el diseño de sistemas de calentamiento con microondas.

En forma general se puede concluir que los resultados obtenidos demuestran la posibilidad de usar las propiedades dieléctricas para determinar en forma simultánea el tipo de emulsión, porcentaje de agua e influencia de la composición química de la fase continua en la emulsión

Como línea futura se pueden plantear estudios que incluyan la constante térmica de los materiales, que en simultánea con el factor de penetración de las microondas nos permitiría predecir con mayor exactitud el calentamiento del material expuesto a un campo electromagnético a frecuencias de microondas.

En el capítulo seis también se muestran las micrografías de las emulsiones W/O realizadas mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido a bajas temperaturas (CRYOSEM). Se pudo observar que al incrementar el porcentaje de fase dispersa de 15% a 50% los diámetros de las gotas aumentan por ende su empaquetamiento.

A lo largo de los capítulos de la tesis se ha realizado un estudio de las propiedades dieléctricas de emulsiones prototipo, y se ha demostrado la

posibilidad de utilizar las microondas para calentamiento, caracterización o separación de emulsiones, como método alternativo a los convencionales. Con base en este estudio preliminar se ha decidido plantear una experiencia piloto con emulsiones reales presentes en el proceso de extracción de aceite de palma africana.

En el capítulo siete se ha determinado que al aplicar microondas a emulsiones de aceite-agua-lodo provenientes de corrientes del proceso de extracción de aceite de palma se obtiene un resultado favorable y prometedor pues hay un incremento en la velocidad y eficiencia de sedimentación en la recuperación de aceite en las corrientes de proceso estudiadas. Así como también se comprobó que la aplicación de microondas no afecta la calidad del aceite recuperado.

Como líneas futuras de aplicación se plantea realizar un proyecto piloto en planta para la implementación de un sistema de calentamiento por microondas de forma continua ya que en esta investigación solo se ha realizado a nivel estático, así como el estudio de viabilidad de la implementación de esta tecnología en el proceso.

El estudio de las propiedades dieléctricas de emulsiones realizado en esta tesis nos permite predecir el comportamiento de este tipo de sistemas dispersos ante un campo electromagnético a frecuencias de microondas.

Y de esta forma ser el punto de partida para plantear líneas futuras de aplicación de sistemas de caracterización no invasivas y separación de

emulsiones presentes en diferentes procesos industriales, tales como industrias petroleras, farmacéuticas, de alimentos entre otras.

Gracias a que la tecnología de microondas es una tecnología ya madura esto permite realizar el diseño de sensores y equipos de medida adaptados a las necesidades de cada proceso.

Una línea futura de aplicación puede ser el estudio de otras técnicas de medidas por microondas como por ejemplo los sensores basados en líneas microstrip, cavidades etc, así como sistemas de medida portátiles, que están siendo diseñados por el Grupo de Electromagnetismo Aplicado (GEA), donde se ha realizado esta tesis.

ANEXOS



Anexos

Anexo A

Descripción de las etapas del Proceso de Extracción de Aceite Crudo de Palma y del Aceite de Palmiste

El procesamiento de los frutos de la palma de aceite se lleva a cabo en *las plantas de beneficio o plantas extractoras*. En ellas se desarrollan el proceso de extracción del aceite crudo de palma y de las almendras ó del palmiste.

El proceso consiste en forma general en esterilizar los frutos, desgranarlos, macerarlos, extraer el aceite de la pulpa, clarificarlo y recuperar las almendras del bagazo resultante. Al fraccionar el aceite de palma se obtienen también dos productos: la oleína y la estearina de palma. La primera es líquida en climas cálidos y se puede mezclar con cualquier aceite vegetal. La otra es la fracción más sólida y sirve para producir grasas, principalmente margarinas y jabones.

De las almendras se obtienen dos productos: el aceite de palmiste y la torta de palmiste que sirve para alimentos animal.

A continuación se describirán brevemente cada una de las partes del proceso.

ETAPAS PARA LA OBTENCION DEL ACEITE CRUDO DE PALMA

- **Recepción.** El fruto es cortado en el campo bajo unos criterios específicos de maduración y posteriormente transportado a la planta de beneficio. En la primera etapa se lleva a cabo el pesaje del fruto en una báscula electrónica, este se hace incluyendo el vehículo transportador del fruto. Luego sigue el descargue del fruto sobre las tolvas de distribución, las cuales son accionadas por un sistema de compuertas hidráulicas que van distribuyendo el fruto sobre las vagonetas de esterilización.
- **Esterilización.** Mediante el uso de autoclaves horizontales presurizados con vapor de agua, el fruto alojado en las vagonetas es sometido a un proceso de esterilización que se realiza en tres picos de presión, 20 psi, 30 psi y 40 psi; previa desaireación del autoclave y descarga de vapor condensado entre pico y pico, para un tiempo total de esterilización entre 73 y 90 minutos, dependiendo de la madurez del fruto. Este vapor es evacuado del autoclave en parte como vapor a la atmósfera y en parte como condensado aceitoso a los canales que conducen a las trampas de recuperación de aceite de esterilización. Este primer efluente puede ser hasta el 10% del peso de la fruta procesada.
- **Desfrutamiento.** Los racimos esterilizados, se descargan en un desfrutador tipo tambor, produciéndose la separación del fruto o pepa

de la tusa a través de golpes del racimo dentro del tambor. El fruto desprendido es transportado a los digestores y la tusa vacía se lleva al campo donde se dispone como acondicionador de suelos.

El tambor es una jaula compuesta por barrotes longitudinales y cinturones perimetrales, a través de los cuales pasan los frutos que se sueltan debido a los golpes sucesivos que sufren los racimos por la rotación de dicha jaula cuya velocidad de giro se encuentra entre 21 y 23 rpm. Interiormente el tambor dispone de unas paletas fijas desplazadas cierto ángulo en relación con los barrotes y que sirven como barreras de retención de los racimos para lanzarlos hacia el centro y abajo procurando la mayor eficiencia en los golpes.

- Digestión. Mediante el uso de un digestor o tanque cilíndrico vertical, provisto de paletas rotativas e inyección directa de vapor, el fruto es macerado para extraer su aceite posteriormente. El fenómeno que ocurre dentro del digestor consiste en afectar en alto grado la estructura del mesocarpio, hasta el punto de romper los vasos lipogénicos y liberar cierta cantidad de aceite. Esto se consigue a temperatura de 95 °C durante 25 minutos.
- Prensado. El fruto digerido alimenta por gravedad a un conjunto de prensas que trabajando entre 30 y 60 bares contra la contrapresión de unos conos ubicados a la salida, ejercen la acción de prensado extrayendo el aceite del mesocarpio. Para facilitar el prensado se usa agua caliente. El aceite extraído (aceite bruto) que contiene agua e impurezas orgánicas e inorgánicas, es enviado al proceso de

clarificación. La masa del mesocarpio, pulpa y nueces, conocida como "torta" abandona la prensa hacia la sección de beneficio de almendras o palmistería

- Clarificación. El objetivo de la clarificación es separar el aceite de palma puro, de los otros componentes del líquido crudo proveniente de la extracción. Esta etapa se compone básicamente de:
 - a. Desarenamiento estático: En un desarenador con conos de drenaje donde se decantan y evacuan la arena y las impurezas pesadas.
 - b. Tamizado del aceite crudo: Para eliminar la materia celular y las materias extrañas de mayor tamaño, y facilitar la separación de los demás componentes de la mezcla.
 - c. Bombeo de la mezcla: Esta operación se hace ya sea con bombas centrífugas de bajas revoluciones o con bombas de diafragma. Las primeras emulsifican y dificultan la decantación; las segundas realizan un bombeo por sistema de bache continuo que permite que la mezcla no se emulsifique y, por consiguiente, facilita la decantación y recuperación del aceite.
 - d. Calentamiento previo de la mezcla: Bien sea con calentadores de vapor directo, con serpentín o con intercambiadores de tubos; es necesario elevar la temperatura entre 90 a 95 °C para que la mezcla pueda separarse por decantación estática.
 - e. Separación por decantación estática de los componentes

principales del líquido crudo (aceite puro y aguas lodosas): Esta etapa se desarrolla en el separador primario o clarificador horizontal continuo debido a la diferencia de densidades y con la ayuda de la temperatura.

- f. Sedimentación estática del aceite clarificado, purificación del aceite por centrifugación y secado: El aceite recuperado contiene algo de humedad y lodos livianos que es necesario eliminar para obtener una buena calidad del aceite.
- g. Bombeo a los tanques de almacenamiento.
- h. Tratamiento centrífugo de las aguas lodosas para separación del aceite residual mejorando el rendimiento de la instalación, por una parte y además para separación de los sólidos en suspensión reduciendo al máximo el impacto sobre la contaminación ambiental de la planta.

Los procesos, tanto de clarificación estática, como de centrifugación se basan en el hecho de que el aceite y el agua son inmiscibles y tienden a separarse en dos capas, de tal manera que el líquido de menor densidad, o sea el aceite, se va hacia la parte superior. La centrifugación lo que hace es acelerar tal separación por acción de la fuerza centrípeta.

ETAPAS PARA LA OBTENCION DEL ACEITE DE PALMISTE

El palmiste o almendra representa aproximadamente entre el 4 y 6% del peso del racimo de fruta fresca. Constituye por tanto, un producto importante del proceso de extracción del fruto de la palma.

Tiene un contenido total entre 47 y 50% de un aceite de características diferentes de las del aceite rojo de palma y se asemeja al aceite de coco.

Prensado. Para extraer el aceite de palmiste, las almendras son conducidas a prensas monotornillo, a través de recipientes o tolvas que sirven para asegurar una alimentación permanente y homogénea.

Limpieza o purificación del aceite. El aceite obtenido en las prensas contiene una cantidad relativamente alta de sólidos. Esos sólidos se retiran con un tamiz.

Antes de ser bombeado al tamiz, el aceite extraído en las prensas se recolecta en un tanque de aceite turbio, el cual está provisto de un agitador para mantener homogénea la mezcla de aceite y sólidos. Los sólidos retenidos en el tamiz, son transportados nuevamente a las tolvas de alimentación de las prensas pues tienen un alto porcentaje de aceite que es necesario recuperar.

El aceite extraído (aceite bruto) que contiene agua e impurezas orgánicas e inorgánicas, es enviado al proceso de clarificación. La masa del mesocarpio, pulpa y nueces, conocida como "torta" abandona la prensa hacia la sección de beneficio de almendras

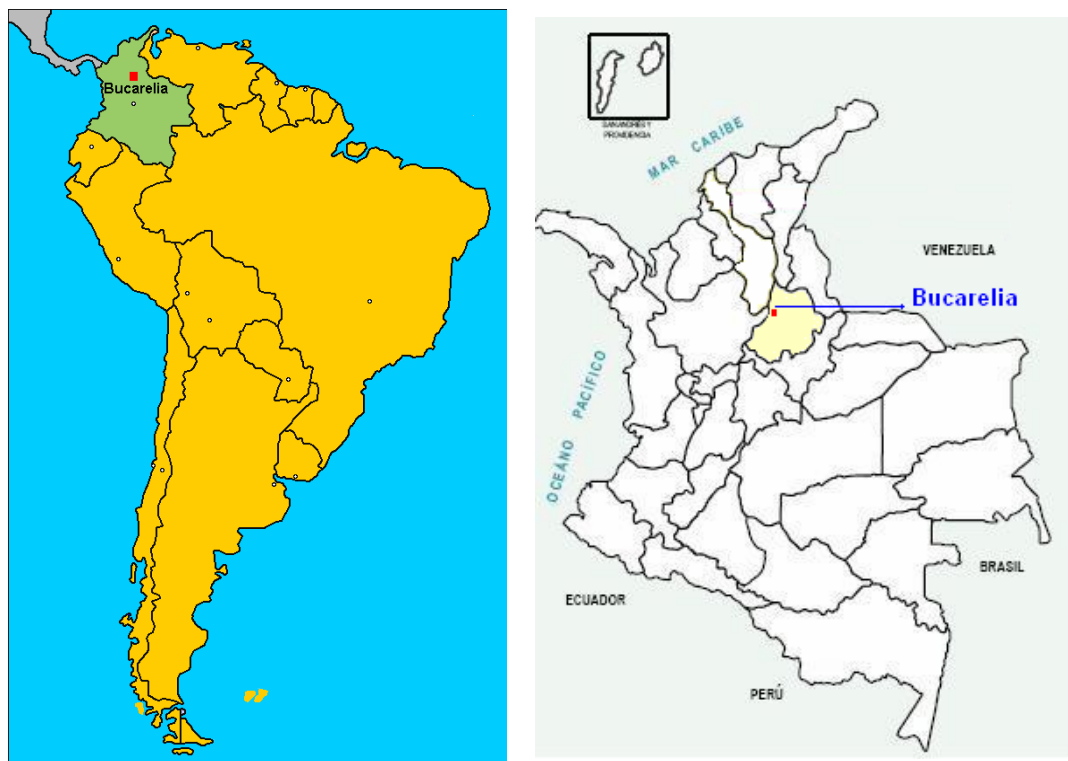
Corrientes de Proceso en la Extracción de Aceite Crudo de Palma

- Licor de Prensa: También llamado aceite crudo diluido, es una mezcla constituida por aceite, agua del fruto, agua de dilución puesta en la prensa, sólidos naturales del fruto, arena y arcilla del suelo. Los rangos de composición son los siguientes: Aceite 40-75 %vol/vol; agua 10-40 %vol/vol y sólidos 6-25 %vol/vol
- Lodos Pesados: Arena, arcilla, partículas pequeñas de cuesco y fibras.
- Lodos Livianos: Sustancias orgánicas como almidones, peptinas y gomas hidrolizadas.
- Mucílagos: El mucílago es un producto orgánico de origen vegetal, de peso molecular elevado, superior a 200.000 g/gmol, cuya estructura molecular completa es desconocida. Están conformados por polisacáridos celulósicos que contienen el mismo número de azúcares que las gomas y pectinas. Los mucílagos producen coloides muy poco viscosos, que presentan actividad óptica y pueden ser hidrolizados y fermentados que se forman en el interior de las plantas durante su crecimiento, los cuales se utilizan en el proceso de clarificación de los jugos de la caña de azúcar.

Anexo B

Registro Fotográfico - Corrientes de Proceso Estudiadas

Planta de Beneficio Palmas Oleaginosas Bucarelia S.A.
(corregimiento El Pedral, vía Puerto Wilches - Colombia)



**Fig.B.1 Ubicación Planta de Beneficio Palmas Oleaginosas Bucarelia S.A
(Puerto Wilches – Colombia)**



Fig.B.2 Punto de muestreo para condensados de esterilización



Fig.B.3 Punto de muestreo para descargas del ciclón desarenador



Fig.B.4 Punto de muestreo para entrada a florentinos



Fig. B.5 Punto de muestreo para salida de efluentes hacia lagunas



Fig. B.6 Punto de muestreo para licor de prensa sin dilución



Fig. B.7 Punto de muestreo para recuperados de centrífuga

Publicaciones y Congresos

Publicaciones en revistas

- Beatriz García-Baños, **R. Pérez-Páez**, J. Pitarch, Miguel Contelles-Cervera and Jose M. Catalá-Civera, “Moisture Monitoring with Maximum Sensitivity using Optimized Open-Ended Coaxial”, ITECKNE, ISBN: 1692-1798 ,Vol.5 pag. 87-94 (2006).
- J. Pitarch, Beatriz García-Baños, Miguel Contelles-Cervera, **R. Pérez-Páez**, and F. Peñaranda-Foix, “Analysis and Optimization of Electric Field Distributions in Multimode Microwave Heating Applicators Excited by Multiple Input Sources” , ITECKNE, ISBN: 1692-1798 ,Vol.5 pag. 24-34 (2006).
- Miguel Contelles-Cervera, J. Pitarch, Beatriz García-Baños, Felipe L. Peñaranda-Foix, José M. Catalá-Civera and **R. Pérez-Páez**, “Analysis of waveguides loaded with a lossy anisotropic material recovered with adjacent materials”, ITECKNE, ISBN: 1692-1798 ,Vol.5 pag. 95-103 (2006).
- B. García-Baños, **R. Pérez-Paez**, J.M. Catalá-Civera, “Reflection Measurements calibration with a tunable resonator”, ITECKNE, ISBN: 1692-1798 ,Vol. 4 No.1 pag. 47-50 (2007).
- **R. Pérez-Páez** ,B. García-Baños, Johanna Bastos, J.M. Catalá-Civera, “Caracterización no invasiva de emulsiones W/O a frecuencias de microondas” ION, ISBN: 0120-100X (2008)

-
- **R. Pérez-Páez**, J.M. Catalá-Civera, Edgar F. Castillo M, B. García-Baños, Johanna M. Bastos B., Luz S. Zambrano, “Separation of oil-water-sludge emulsions coming from palm oil mill process through microwaves techniques”, Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy ISSN: 0832-7823, Vol. 42 No.3, pág: 39-47, 2008

Aportes en Congresos Nacionales e Internacionales

- B. García-Baños, J. Pitarch, **R. Pérez**, F. Peñaranda-Foix, “Aplicación de estructuras EBG en sensores planares de microondas”- Ponencia. XXI Symposium Nacional de la Unión Científica Internacional de Radio (URSI)- ISBN:84-611-2488-X. Asturias (2006)
- J. Pitarch, M. A. Solano, B. García, **R. Pérez** y J. Catalá, “Caracterización modal eficiente de guías de onda bianisótropas” ”- Ponencia. XXI Symposium Nacional de la Unión Científica Internacional de Radio (URSI)- ISBN:84-611-2488-X. Asturias (2006)
- **R. Pérez-Páez**, B.García-Baños , J. Pitarch, José M. Catalá-Civera, “Caracterización dieléctrica de macroemulsiones mediante el uso de sonda coaxial” ”- Ponencia. XXI Symposium Nacional de la Unión Científica Internacional de Radio (URSI)- ISBN:84-611-2488-X. Asturias (2006)
- Edgar F. Castillo M, **R. Pérez-Páez**, Johanna M. Bastos B., Luz S. Zambrano B. and Beatriz García-Baños, “Separation of Oil-Water-Sludge Emulsions Coming from Palm Oil Mill Process through Microwave Techniques”- 11th International Conference on Microwave

and High Frequency Heating. ISBN: 978-973-759-333-7. Oradea - Rumania.(2007)

- **R. Pérez-Páez**, Beatriz García-Baños, Johanna M. Bastos B., José M. Catalá Civera, “Caracterización no invasiva de emulsiones W/O a frecuencias de microondas”- X Seminario Internacional de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible. ISBN: 978-958-44-1841-8. Bucaramanga (2007)
- Johanna Bastos, Sayda Zambrano, Carlos Fernández, **R. Pérez-Páez**, “Separación de emulsiones provenientes del proceso de extracción de aceite de palma mediante aplicación de microondas” XXIV Congreso Nacional de Ingeniería Química. – Cali (2007)

Símbolos

CAPÍTULO 4. PROPIEDADES DIELECTRICAS

ϵ_r	Permitividad compleja ó Permitividad relativa
ϵ'	Constante dieléctrica
ϵ''	Factor de pérdidas
ϵ_0	Permitividad del vacío
$\tan \delta$	Tangente de pérdidas
σ	Conductividad
ω	Frecuencia angular
E	Campo eléctrico
P	Momento dipolar
H	Campo magnético
B	Densidad de flujo magnético
μ	Permeabilidad
μ_r	Permeabilidad relativa
ϵ_d''	Factor de pérdidas dieléctricas
σ	Conductividad
ϵ_s	Permitividad estática o Límite de baja frecuencia de la permitividad
ϵ_∞	Límite de alta de la permitividad
τ	Tiempo de relajación
c	Velocidad de propagación
c_0	Velocidad de propagación en el vacío
α	Factor de atenuación
β	Factor de fase
λ_0	Longitud de la onda electromagnética en el vacío
P_d	Profundidad de penetración
f	Frecuencia

ε_m	Constante dieléctrica del medio continuo
ε_p	Constante dieléctrica de las partículas dispersas
ϕ	Fracción de volumen de la fase dispersa
σ_m	Conductividad eléctrica del medio continuo
σ_p	Conductividad eléctrica de las partículas dispersas
Q_{gen}	Calor volumétrico generado por microondas
ρ	Densidad
C_p	Calor específico
k	Conductividad térmica
h	Coefficiente de convección
S	Superficie de convección
V	Volumen del material a calentar
T_m	Temperatura del material
P_{abs}	Potencia de microondas absorbida
T_{amb}	Temperatura ambiente que rodea al material

CAPÍTULO 7. APLICACIONES INDUSTRIALES

V	Velocidad de levantamiento de partículas de aceite
ρ	Densidad del fluido de aceite crudo
g	Gravedad
μ	Viscosidad
ρ_p	Densidad de partículas de aceite
D_p	Diamétrico de partículas de aceite

