

Sensor de Propiedades Eléctricas de Biodiesel

Julián Corach ^{ab}, Eriel Fernández Galván ^a, Patricio Aníbal Sorichetti ^c, Silvia Daniela Romano ^{ab}

^a Grupo de Energías Renovables, Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires, Argentina, sdromano@fi.uba.ar

^b CONICET, Argentina, jcorach@fi.uba.ar

^c Laboratorio de Sistemas Líquidos, Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires, Argentina, psorich@fi.uba.ar

RESUMEN: El biodiesel debe cumplir normas de calidad que establecen rangos de valores de numerosas propiedades físicas y químicas pero, en muchos casos, su determinación es engorrosa, lenta y costosa. En consecuencia, es importante desarrollar técnicas alternativas de caracterización de biodiesel. En los últimos años ha crecido el uso de las propiedades eléctricas (permitividad y conductividad) para este fin. Uno de los elementos centrales de los sistemas de medición de propiedades eléctricas son los sensores. Si bien existen sensores de propiedades eléctricas comerciales, los mismos tienen un costo prohibitivo para pequeños y medianos productores de biodiesel. Por ende, resulta de interés el desarrollo de sensores de propiedades eléctricas de bajo costo. En este trabajo se describe el diseño y la construcción de un sensor de propiedades eléctricas en el rango de radiofrecuencia especialmente diseñado para caracterización de biodiesel. El sensor es de bajo costo, robusto, resistente, apto para uso industrial y de construcción simple. El mismo permite determinar la permitividad del biodiesel con una incerteza menor al 1% en el rango de frecuencias de 100 kHz a 100 MHz, entre 293 K y 333 K.

PALABRAS CLAVE: biodiesel, permitividad, sensor, propiedades eléctricas, radiofrecuencia

1 INTRODUCCIÓN

El biodiesel (BD) es un combustible renovable que se utiliza en motores Diesel. Como ventajas puede mencionarse que es renovable, biodegradable, no tóxico, presenta entre un 30% y un 93% menos de emisiones contaminantes (a excepción de los NOx), no produce dióxido de azufre y puede producirse a partir de aceites y grasas usadas [1-3], puede utilizarse en motores Diesel mezclado con gasoil en cualquier proporción con mínimas modificaciones en los motores, y tiene excelentes propiedades lubricantes [1-3]. En cuanto a las desventajas, las emisiones de NOx aumentan entre un 1% y un 15%, su costo es comparativamente mayor que el del gasoil, su viscosidad es más alta que la del gasoil, su utilización reduce levemente la potencia del motor y se congela a temperaturas más altas que el gasoil [1-3].

La producción industrial de BD se lleva a cabo mediante una reacción denominada “transesterificación”, en la cual reacciona un aceite vegetal o una grasa animal con un alcohol de cadena corta (metanol o etanol). A fin de que la misma sea eficiente, debe llevarse a cabo a una temperatura de 60° a 65°, con agitación continua y en presencia de un catalizador. Debido a ventajas económicas y técnicas, el alcohol utilizado en la mayoría de los casos es metanol y el catalizador es

hidróxido de sodio. Como resultado de la reacción se obtienen dos fases: una fase que consta de una mezcla de metilésteres y una fase con glicerina y restos de alcohol. Si la fase que contiene metilésteres es debidamente purificada, de modo que satisfaga determinados estándares de calidad [4], la sustancia obtenida puede comercializarse como “biodiesel”.

Las normas de calidad establecen los rangos de valores de numerosas propiedades físicoquímicas. La determinación de muchas de estas propiedades es engorrosa, lenta, demanda equipamiento costoso y personal altamente calificado. Los altos costos de equipos como cromatógrafos son especialmente limitantes para pequeños y medianos productores de biodiesel. Dadas estas limitaciones, es interesante el desarrollo de técnicas alternativas que permitan caracterizar el BD [5].

La espectroscopía dieléctrica [6,7] es una técnica que estudia la interacción entre una muestra y un campo eléctrico externo. La misma tiene numerosas aplicaciones. En particular, fue utilizada con éxito para caracterizar BD obtenido a partir de diversos aceites vegetales, para monitorear la eficiencia de las etapas de lavado, mezclas biodiesel/diesel fósil y para estimar la viscosidad cinemática de mezclas biodiesel/diesel [8-11]. Además, en vista del reciente interés en la utilización de métodos de calentamiento por microondas y radiofrecuencia, la determinación de las propiedades eléctricas del BD es fundamental para diseñar y controlar los sistemas de calentamiento.

Una parte esencial de los sistemas de medición de propiedades eléctricas son los sensores. Si bien existen sensores comerciales de propiedades eléctricas, los mismos tienen un costo muy elevado (varios miles de dólares). Por esto, es de interés el desarrollo de sensores de menor costo. Además, es deseable que los sensores sean robustos, aptos para uso industrial, compatibles con sustancias corrosivas y de fácil construcción y limpieza.

En este trabajo se presenta el diseño y la construcción de un sensor de propiedades eléctricas de BD apto para uso industrial. El mismo permite determinar la permitividad relativa del BD con una incerteza menor al 1%, en un amplio rango de frecuencias (100 kHz hasta 100 MHz) y temperaturas (296 K a 323 K). El sensor presentado en este trabajo fue exitosamente utilizado para caracterizar mezclas biodiesel/aceite de soja a partir de sus propiedades eléctricas [12]. Cabe destacar que, si bien las propiedades eléctricas no están presentes en la norma, presentan interés como mediciones complementarias.

2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 *Criterios de diseño y selección de materiales.*

El diseño del sensor se realizó considerando los siguientes criterios: bajo costo, estabilidad dimensional, durabilidad, fácil limpieza, armado y desmontaje, ausencia de interacción química con los líquidos a medir, debe tener bajas pérdidas eléctricas y debe requerir poco volumen de muestra. A fin de cumplir los requisitos planteados, se optó por utilizar acero inoxidable (316) para las partes metálicas y politetrafluoroetileno (PTFE) como aislante eléctrico. Ambos materia-

les son fáciles de conseguir y su costo en el mercado local es relativamente bajo. En cuanto a la geometría de los electrodos, se optó por la configuración coaxial, ya que facilita el mecanizado y la construcción comparado con la geometría de placas paralelas. Para realizar mediciones de laboratorio con el sensor, se construyó un recipiente de acero inoxidable 316. Durante estas mediciones, el sensor se coloca en el recipiente y luego se introduce la muestra a través de orificios practicados en el tapón de PTFE.

2.2 Muestras.

Las muestras de biodiesel fueron provistas por un productor industrial local y satisfacen el estándar EN 14242. La materia prima de partida fue aceite de soja. El sensor se calibró utilizando ciclohexano (grado análisis) como líquido de referencia.

2.3 Equipos utilizados.

Las mediciones de capacitancia en el rango de frecuencias bajas fueron llevadas a cabo con un medidor de impedancia (RLC meter) marca Tonghui TH2822C. La determinación de capacitancia en el rango de frecuencias altas fue llevada a cabo utilizando un sistema de medición reflectométrico. En ambos casos, las muestras fueron termostalizadas sumergiendo parcialmente el sensor en un baño térmico controlado por un cabezal termostático (Lauda) en ± 0.1 K.

3 TEORÍA

Las propiedades eléctricas (permitividad y conductividad) caracterizan la interacción entre una muestra y un campo eléctrico externo [3,6,7]. Si el campo eléctrico es armónico, las propiedades eléctricas pueden representarse a través de un número complejo adimensional denominado permitividad relativa compleja, ϵ_r ,

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

donde j es la unidad imaginaria, y ϵ'_r y ϵ''_r describen la acumulación y la disipación de energía, respectivamente; la parte imaginaria puede incluir tanto procesos de disipación de energía por procesos de relajación y de conducción eléctrica. Cabe señalar que ϵ_r depende de la frecuencia y de la temperatura. Para determinar la permitividad de una sustancia en bajas frecuencias, se compara la capacitancia de un capacitor sin muestra (C_o) con la capacitancia cuando el capacitor tiene una muestra con permitividad ϵ_r (es decir, $\epsilon_r C_o$). La diferencia de capacitancias, ΔC , es

$$\Delta C = C_o (\epsilon_r - 1) \quad (2)$$

Cabe destacar que debe conocerse previamente el valor de C_0 (a partir de la calibración del sensor, utilizando líquidos de referencia) [3]. Diferenciando la Ec. 2 puede verse que la incerteza en la determinación de la permitividad, $\delta\epsilon_r$, disminuye al aumentar C_0 . Por ende, el principal parámetro de diseño del sensor es C_0 (ΔC depende principalmente del equipo de medición). El valor deseado de C_0 se proyecta como una solución de compromiso entre la incerteza requerida en la medición de ϵ_r y el tamaño del sensor: un valor elevado de C_0 permite determinar ϵ_r con precisión, pero resulta en un sensor demasiado voluminoso. Para sustancias de permitividad baja, como el BD (permitividad relativa alrededor de 3), incerteza en la medición de capacitancia de 0.04 pF (valor accesible en equipos de costo relativamente bajo), y una incerteza de la permitividad del orden del 1 %, se puede mostrar utilizando la Ec. 3 que valor de diseño de C_0 debe ser de aproximadamente 20 pF.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestra una fotografía del sensor de propiedades eléctricas construido (lado izquierdo) y del recipiente portamuestras (lado derecho).



Figura 1. Fotografía del sensor (izquierda) y del recipiente para mediciones en laboratorio (derecha).

En la Figura 2 se muestran los valores de la capacidad del sensor (más los conectores) a entre 296K y 343K. A partir del gráfico se verifica que el valor de C_0 no depende de la temperatura y que es prácticamente independiente de la frecuencia de medición. El pequeño incremento en C_0 con la frecuencia de medición se debe al efecto inductivo de los cables de conexión.

En la Figura 3 se muestran resultados experimentales de la permitividad relativa de biodiesel, ciclohexano y butanol. Puede observarse que a medida que la permitividad de la sustancia en estudio aumenta, disminuye el rango de medición del sensor, para una incerteza predeterminada.

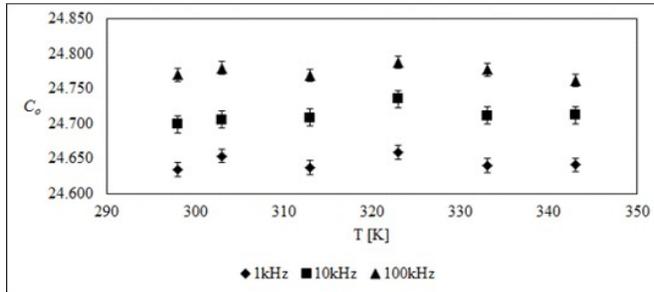


Figura 2. Capacidad en vacío del sensor, C_0 , entre 296 K y 343 K y a frecuencias de 1 kHz, 10 kHz y 100 kHz.

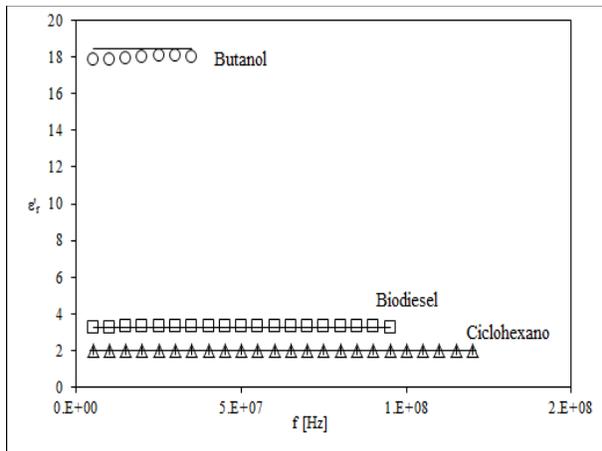


Figura 3. Permitividad relativa de biodiesel, ciclohexano y butanol en función de la frecuencia.

En la Figura 4 se muestran con mayor detalle resultados experimentales de ϵ'_r de biodiesel de soja a 293 K en función de la frecuencia. Los símbolos representan los valores medidos, la línea continua el valor medio, y las líneas punteadas los límites de la banda de incerteza (dos desvíos estándar). Se observa que ϵ'_r es prácticamente constante hasta 950 Mhz. El valor obtenido de ϵ'_r es compatible con el medido y reportado en [8] para biodiesel de soja.

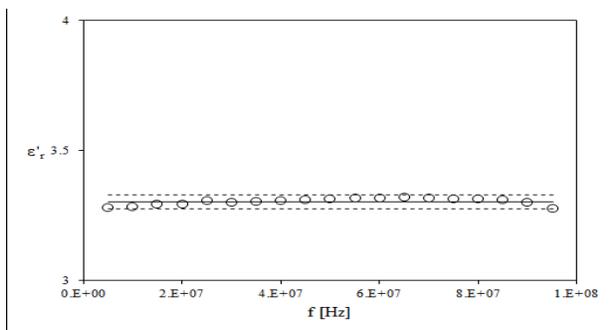


Figura 4. Permitividad relativa del biodiesel a 296 K en función de la frecuencia.

5 CONCLUSIONES

En este trabajo se describe el diseño y la construcción de un sensor de propiedades eléctricas para biodiesel, y se presentan resultados experimentales obtenidos con el sensor. El sensor es robusto, de bajo costo, apto para ambientes industriales y permite determinar la permitividad relativa del biodiesel con una incerteza menor al 1 % en el rango de frecuencias entre 100 kHz y 100 MHz, a temperaturas entre 293 K y 333 K.

6 AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado con los subsidios UBACyT 20020160100084BA y 20020160100052BA. Julián Corach desea agradecer a CONICET por su beca postdoctoral.

7 REFERENCIAS

- [1] Knothe, G., Krahl, J. y van Gerpen, J (2011). *The Biodiesel Handbook* 2nd Edition. Urbana: AOCS Press.
- [2] Romano S. D., y Sorichetti P. A. *Dielectric relaxation spectroscopy in biodiesel production and characterization* (2011). Londres: Springer Verlag.
- [3] Romano S. D., González Suárez E., y Laborde M. A (2006). *Combustibles alternativos*. Buenos Aires: Ediciones Cooperativas.
- [4] EN 14214 (European standard for biodiesel): automotive fuels – fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines – requirements and test methods; 2008.
- [5] Killner M. H. M., Rohwedder J. J. R., y Pasquini C (2011). *A PLS regression model using NIR spectroscopy for on-line monitoring of the biodiesel production reaction*. Fuel;90:3268-3273. doi.org/10.1016/j.fuel.2011.06.025
- [6] von Hippel, A. R (1954). *Dielectrics and waves*. Nueva York: John Wiley & Sons.
- [7] Kremer F., y Schonhals A. *Broadband dielectric spectroscopy* (2003). 1st ed. Berlin: Springer-Verlag.
- [8] Corach J., Sorichetti P. A. y Romano S. D. *Permittivity of diesel fossil fuel and blends with biodiesel in the full range from 0% to 100%: Application to biodiesel content estimation* (2017). Fuel;188:367-373. doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.019
- [9] Corach J., Colman M., Sorichetti P. A. y Romano S. D. *Kinematic viscosity of soybean biodiesel and diesel fossil fuel blends: Estimation from permittivity and temperature* (2017). Fuel;207:488-492. doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.102
- [10] Corach J., Sorichetti P. A. y Romano S. D. *Electrical properties of vegetable oils between 20 Hz and 2 MHz* (2014). International Journal of Hydrogen Energy;39:8754-8758. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.036
- [11] Corach J., Sorichetti P. A. y Romano S. D. *Electrical and ultrasonic properties of vegetable oils and biodiesel* (2015). Fuel;139:466-471. doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.026
- [12] Corach J., Fernández Galván E., Sorichetti P. A. y Romano S. D. (2019). *Estimation of the composition of soybean biodiesel/soybean oil blends from permittivity measurements*. Fuel;235:1309-1315. doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.114