

ELECTRODOS INTERCAMBIABLES PARA MEDIR PROPIEDADES DIELÉCTRICAS EN LÍQUIDOS

INTERCHANGEABLE ELECTRODES FOR DIELECTRIC MEASUREMENTS IN LIQUIDS

C. D. Schenkel⁽¹⁾, P. A. Sorichetti^{(1), (2)}, S. D. Romano⁽¹⁾

⁽¹⁾ Grupo de Energías Renovables, Departamento de Ingeniería Mecánica,
Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires (FIUBA).

Paseo Colón 850 (1063) Capital Federal, Argentina.

⁽²⁾ Laboratorio de Sistemas Líquidos, Departamento de Física, FIUBA.

e-mails: cds_1271@yahoo.com, psorich@fi.uba.ar, sromano@fi.uba.ar

Resumen: Se diseñó y construyó un sistema de electrodos intercambiables para la medición de propiedades dieléctricas en líquidos de baja conductividad, apto para ser instalado en una celda coaxial.

Los materiales utilizados en su construcción fueron principalmente politetrafluoruro etileno (PTFE) y acero inoxidable 316. El sistema se instaló en una celda coaxial preexistente para sólidos y fue calibrado utilizando tetracloruro de carbono como líquido de referencia.

Entre las ventajas de este dispositivo se pueden mencionar las siguientes: pequeño volumen de muestra (0.6ml), estabilidad de la calibración, fácil limpieza, montaje y desmontaje, intercambiabilidad de electrodos, etc.

Palabras claves: electrodos intercambiables, propiedades dieléctricas, celda coaxial, líquidos.

Abstract: A system of interchangeable electrodes for dielectric measurements in low conductivity liquids was designed and implemented. It is adequate for installation in a coaxial cell.

Materials used were mainly stainless steel type 316 and polytetrafluoroethylene (PTFE). The system was installed in a preexisting coaxial cell for measurements in solids. Calibration was carried out using carbon tetrachloride as reference liquid.

The device has several advantages including small sample volume (0.6ml), calibration stability, easy cleaning, assembly and dis-assembly, electrode interchangeability, etc.

Keywords: Interchangeable electrodes, dielectric properties, coaxial cell, liquids.

I. INTRODUCCIÓN

La medición de propiedades dieléctricas es una técnica ampliamente utilizada para obtener información en muestras líquidas. Entre otras aplicaciones, permite caracterizar mezclas y detectar contaminantes independientemente de la turbidez o el color de las fases.

La Espectroscopía de Relajación Dieléctrica (Dielectric Relaxation Spectroscopy - DRS)^{(1), (2), (3)} se basa en la interacción de una muestra macroscópica con un campo eléctrico dependiente del tiempo. La sustancia a medir se coloca en una celda que contiene un conjunto de electrodos conectados al sistema de medición. Un generador excita la celda y la señal de respuesta se digitaliza, procesa y compara con la señal de excitación con el objeto de determinar la capacidad compleja de la celda que contiene la muestra, en función de la

frecuencia. La permitividad de la muestra se obtiene comparando la capacidad de la celda con la muestra y sin ella.

Para obtener resultados confiables es necesario que la celda cumpla ciertos requisitos de estabilidad mecánica y química que condicionan el diseño y los materiales a emplear ^{(4), (5), (7), (8)}, teniendo en cuenta las propiedades de los líquidos que se medirán. Por otra parte, el rango de frecuencias de medición condiciona los aspectos geométricos. En este trabajo se describe un sistema de electrodos intercambiables desarrollado para mediciones en líquidos de baja conductividad, particularmente hidrocarburos y biocombustibles (biodiesel) ^{(9), (10)} cuyas permitividades relativas se encuentran en el rango de 2,2 a 3,5.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Definiciones

La capacitancia de la celda vacía, C_o , está dada por

$$C_o = k_o \cdot \epsilon_o \quad (\text{Ecuación 1})$$

donde ϵ_o es la permitividad del aire (8.85 pF/m) y k_o es la denominada constante de celda, que depende de su geometría.

Cabe destacar que los valores de capacidad medidos experimentalmente incluyen los efectos de líneas de transmisión y conectores. Por consiguiente, si se pueden despreciar los efectos inductivos, la capacidad total medida con la celda vacía es

$$C_a = C_p + C_o \quad (\text{Ecuación 2})$$

donde C_p representa la capacidad adicional introducida por los mencionados conectores y líneas de transmisión. Por otra parte, la permitividad relativa aparente de la muestra, a una frecuencia angular ω está definida por:

$$\epsilon_r(\omega) = \frac{C(\omega)}{C_o} \quad (\text{Ecuación 3})$$

donde $C(\omega)$ es la capacidad entre los electrodos en presencia de la muestra líquida. En general,

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_r'(\omega) - i\epsilon_r''(\omega) \quad (\text{Ecuación 4})$$

La parte real ϵ_r' representa la polarización del dieléctrico mientras que la parte imaginaria ϵ_r'' es originada por los procesos disipativos, incluyendo las corrientes de conducción asociadas con la presencia de portadores de carga libres.

El valor de capacidad medido con la celda cargada con la muestra, C_m , incluye la capacidad adicional introducida por los cables y conectores, C_p , de donde

$$C_m(\omega) = C_p + C(\omega) \quad (\text{Ecuación 5})$$

La permitividad de la muestra se obtiene a partir de los valores medidos, aplicando la siguiente expresión.

$$\epsilon_r(\omega) = \left(\frac{C_m(\omega) - C_a}{C_o} \right) + 1 \quad (\text{Ecuación 6})$$

En esta expresión se consideran despreciables los efectos de polarización de los electrodos, hipótesis razonable en la medición de muestras de hidrocarburos y biodiesel.

A fin de obtener experimentalmente el valor de capacidad de celda, C_o , se efectuaron 2 mediciones: por un lado se midió la capacidad total de la celda portamuestras vacía, C_a , y por el otro, la capacidad total, C_{ref} , de la celda llena con un líquido de referencia de permitividad relativa conocida ϵ_{ref} . Por lo general, como líquidos de referencia para mediciones de muestras de hidrocarburos se utiliza tetracloruro de carbono (CCl_4) o ciclohexano, que presentan una permitividad relativa constante con la frecuencia (hasta frecuencias muy elevadas), con parte imaginaria despreciable. Por otra parte, la permitividad de estas sustancias es próxima a las de las muestras de hidrocarburos, con lo cual se minimizan los efectos de las capacitancias parásitas (de borde). En consecuencia, despreciando los efectos inductivos, la capacidad C_o viene dada por:

$$C_o = \frac{\Delta C}{\epsilon_{ref} - 1} \quad (\text{Ecuación 7})$$

$$\text{donde } \Delta C = C_{ref} - C_a \quad (\text{Ecuación 8})$$

Diseño y Construcción de los electrodos

La celda existente ha sido desarrollada por uno de los autores (P. A. Sorichetti). El diseño es de tipo coaxial y se utiliza para medición de propiedades dieléctricas en materiales sólidos, en particular polímeros de baja permitividad (menor que 5). Su esquema se puede apreciar en la Figura 1.

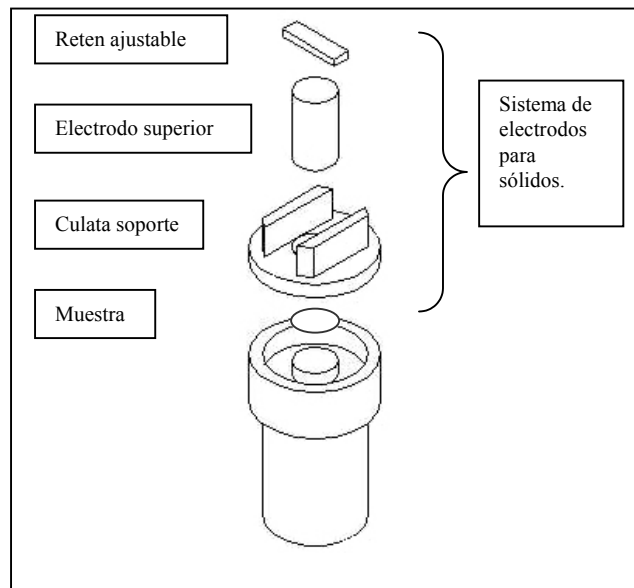


Figura 1: Esquema de la celda coaxial existente para materiales sólidos.

Eléctricamente corresponde a una línea coaxial de diámetro D_1 , un tramo de transición y una línea de diámetro D_2 , todas con impedancia nominal de 50 Ohms. La línea de diámetro D_2 termina en un capacitor de placas planas paralelas donde se coloca la muestra.

Entre las ventajas que este diseño presenta, se pueden mencionar las siguientes:

- Estable mecánica y térmicamente.
- Presenta bajas pérdidas.
- Proporciona buen blindaje frente al ruido electromagnético.
- Se puede utilizar hasta el rango de muy altas frecuencias (VHF).

A fin de poder realizar medidas en sustancias líquidas manteniendo las ventajas de la celda existente fue necesario desarrollar un conjunto de electrodos que permitiera confinar la muestra líquida en lugar de la muestra sólida, como se indica en la Figura 2.

La ubicación del sistema de electrodos en la celda se muestra en la Figura 3, donde:

- 1: Electrodo superior,
- C: Culata para líquidos,

- D: Aro separador,
- 4: Electrodo inferior,
- E: Anillo centrador,
- F: Electrodo preexistente.

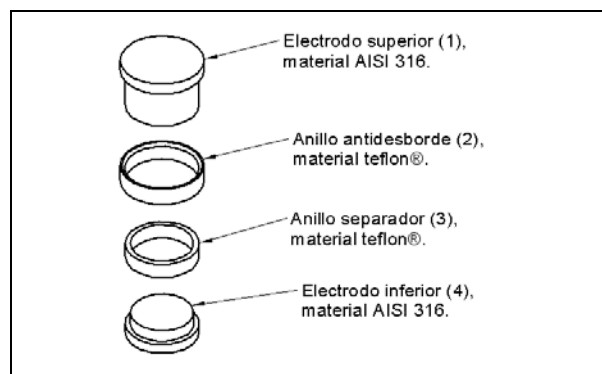


Figura 2: Esquema del sistema de electrodos intercambiables

El uso de electrodos intercambiables presenta una ventaja adicional: hace posible su limpieza independientemente del resto de la celda. Además, es posible contar con varios conjuntos de electrodos para su intercambio y limpieza posterior, agilizándose notablemente la realización de mediciones sucesivas.

A su vez, se cuenta con la posibilidad de seleccionar el material de los electrodos en función de los líquidos a medir, manteniendo la configuración geométrica.

El electrodo inferior está posicionado sobre el electrodo preexistente (F) mediante un anillo centrador de PTFE (E).

Criterio de elección de materiales

Debido a la eventual corrosión que pueden ocasionar los líquidos a medir y los utilizados para la limpieza, se utilizó acero inoxidable tipo AISI 316^{(5), (6), (7), (8)} y PTFE producido por la firma Dupont bajo la marca de fábrica teflón®^{(4), (7), (8)}.

En la Figura 3 se muestra el despiece de los electrodos y se indican los materiales correspondientes.

La separación entre electrodos es de aproximadamente 1mm y el diámetro interno del anillo espaciador es de 24mm. El volumen de muestra a utilizar es aproximadamente 0.6 ml.

La aleación de acero elegida, AISI 316, presenta ventajas en lo que hace a la corrosión, respecto de las aleaciones más usuales tales como el AISI 304. Por esta razón, es ampliamente utilizada en la industria alimenticia y farmacéutica.

Si bien este material se puede utilizar para la mayoría de las sustancias de interés, no es aconsejable su uso con algunos ácidos, hidróxidos y sales, en determinadas condiciones de temperatura y concentración^{(5), (7), (8)}.

El PTFE fue elegido debido a que presenta excelentes propiedades eléctricas, es químicamente inerte ante la mayoría de las sustancias y fácilmente limpiable. Sin embargo, dadas sus propiedades mecánicas, es necesario tomar ciertos recaudos en el diseño: evitar

esfuerzos de compresión excesivos y tener en cuenta las tolerancias geométricas para su mecanizado^{(4), (7), (8)}.

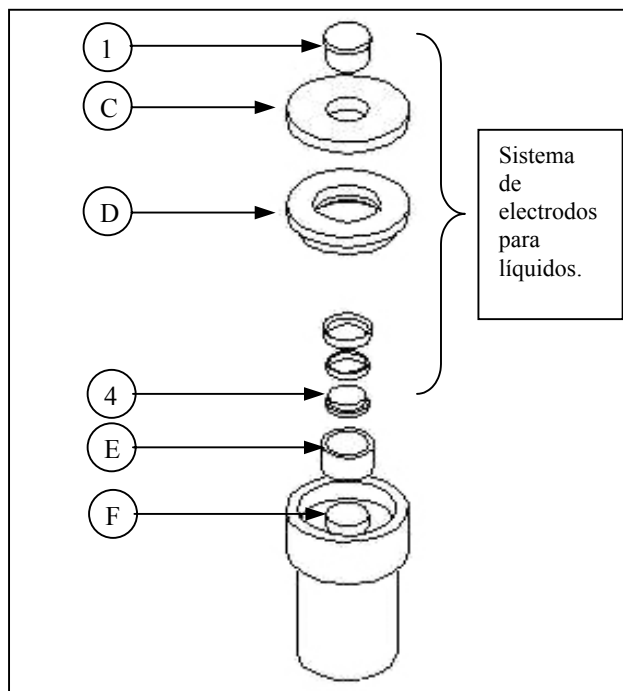


Figura 3: Ubicación del sistema de electrodos intercambiables en la celda.

Configuración Geométrica

Como se muestra en la Figura 2, para los electrodos se eligió una configuración geométrica con simetría cilíndrica, que permite un mecanizado relativamente sencillo y buena repetitibilidad mecánica y eléctrica. Por otra parte, la disposición geométrica de las piezas es simple, como se puede observar en la Figura 3. En particular, el electrodo superior (1) puede ser retirado sin tocar el electrodo inferior (4). Ambos electrodos deben ser pulidos a espejo en su cara de contacto con el fluido. El anillo antidesborde (2) facilita la carga de muestras evitando la contaminación del resto de la celda. El anillo separador de teflon (3), el electrodo inferior (4) y el electrodo superior (1) deben ser mecanizados con especial cuidado, en particular en lo que hace a su altura, ya que determinan la distancia entre placas del capacitor portamuestras. A ese respecto cabe destacar que, dadas las características mecánicas del teflon®, es importante evitar comprimir excesivamente el anillo (3) con el electrodo superior, a fin de evitar la deformación a largo plazo del mismo. Por esta razón, la altura del electrodo superior (1) se ajusta cuidadosamente durante el proceso de mecanizado de modo de minimizar la compresión del anillo (3), manteniendo el paralelismo entre los electrodos (1) y (2). En consecuencia, la distancia de 1 mm entre los electrodos (1) y (2) es aproximada, ya que corresponde al valor mínimo nominal de diseño. Cabe

destacar que el valor exacto de dicha distancia resulta de interés secundario frente al requisito de repetibilidad, pues la constante de celda se obtiene a través del proceso de calibración.

Una vez ajustadas las dimensiones de los electrodos, si se desea aumentar la distancia entre los mismos se deberá cambiar el anillo separador por otro de mayor altura y agregar un aro espaciador externo para ajustar la altura del electrodo superior. Dicho aro se apoyará en el reborde del electrodo superior y su altura deberá ajustarse cuidadosamente a fin de evitar la compresión excesiva del anillo espaciador.

En lo que respecta al llenado de la celda, se retira el electrodo superior (1) y se coloca la muestra sobre el electrodo inferior (4) con una pipeta calibrada. Se coloca nuevamente el electrodo superior (1). El volumen de 0.6 ml indicado en la Figura 4 asegura el correcto llenado dado que el pequeño exceso de líquido es contenido por el anillo antidesborde. Además, se inclinó el eje de la celda 5 ° respecto de la vertical, a fin de permitir la salida de cualquier burbuja que pudiera estar presente. Con el volumen de muestra indicado no se han detectado burbujas en las experiencias realizadas con hidrocarburos y biocombustibles.

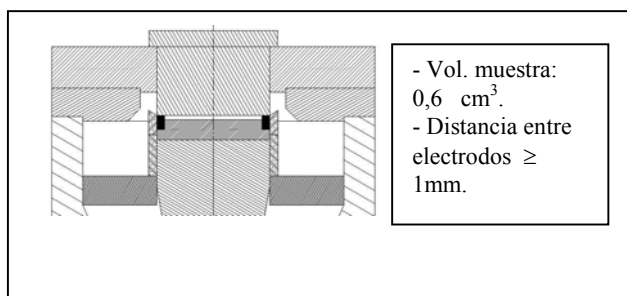


Figura 4: Esquema del sistema de electrodos instalado en la celda. Las dimensiones indicadas son aproximadas.

Una vista en corte del conjunto de la celda y los electrodos se muestra en la Figura 5.

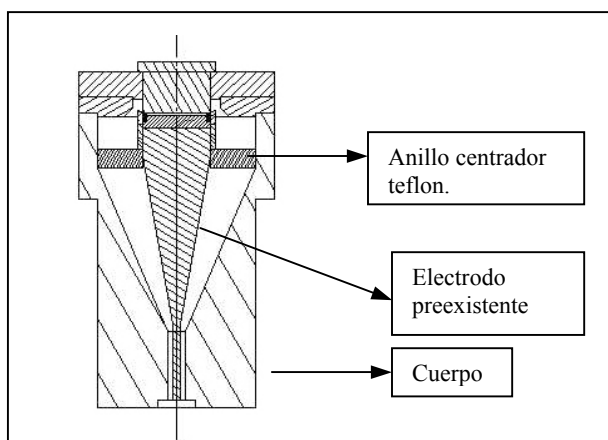


Figura 5: Corte del conjunto de la celda y los electrodos.

III. RESULTADOS OBTENIDOS

Procedimientos de Calibración

Para la calibración del sistema de electrodos se utilizó un sistema de medición RCL marca Topward, modelo 5100, utilizando los procedimientos de calibración indicados por el fabricante del instrumento (calibración en cortocircuito y a circuito abierto luego de un período de calentamiento de una hora). Se midieron los valores de capacidad total de la celda vacía, C_a , y llena de tetracloruro de carbono (CCl_4) como líquido de referencia (Merck, Pro Análisis, pureza superior al 99.8%), C_{ref} . Las mediciones se efectuaron con la muestra a una temperatura de $20^\circ\text{C} \pm 0.3^\circ\text{C}$. El sistema de medición de temperatura consta de un sensor de temperatura de estado sólido tipo LM35 atornillado al electrodo superior (1), alimentado con una tensión de 5 V estabilizados dentro de ± 50 mV. La tensión de salida del sensor se mide con un multímetro digital de 4 1/2 dígitos conectado a un computador personal vía una interfase RS-232. Dadas las características del sensor LM 35, esta disposición permite registrar cómodamente variaciones de temperatura del orden de 0.01°C . Por otra parte, el conjunto se calibró dentro de $\pm 0.1^\circ\text{C}$ en el rango de 15°C a 35°C por comparación con un termómetro de resistencia de platino (tipo Pt 100).

Mediciones de capacidad de la celda vacía

En la Tabla 1 se muestran los valores de capacidad de la celda con aire, C_a , en el rango de 100 Hz a 15.7 KHz. Los valores obtenidos corresponden a una estadística de 300 mediciones. Se puede observar que los efectos inductivos son despreciables como cabe esperar dadas la geometría y dimensiones del dispositivo.

TABLA 1: VALORES DE CAPACIDAD DE LA CELDA VACÍA, C_a , MEDIDOS EN EL RANGO DE 100 Hz A 15.7 KHz

Frecuencia [Hz]	Capacidad Celda con Aire	
	Promedio [pF]	Desvío std [pF]
100	16,357	0,109
120	16,390	0,018
400	16,454	0,004
1000	16,384	0,003
5000	16,268	0,004
10000	16,189	0,004
15700	16,200	0,007
	Promedio [pF]	Desvío std [pF]
	16,320	0,039

Calibración de la celda con el líquido de referencia

Con el fin de determinar la capacidad de la celda vacía, C_a , se efectuaron mediciones con CCl_4 a las frecuencias de 1 y 10 KHz. Los valores de ΔC obtenidos, definidos por la Ecuación 8, se indican en la Tabla 2.

Los valores obtenidos corresponden a una estadística de 300 mediciones. Dado que el valor tabulado de permitividad relativa a 20°C del CCl₄ es de 2.238⁽¹¹⁾, el valor representativo de la capacidad interelectrónica C_o es:

$$C_o = 3.31 \text{ pF } \pm 0.06 \text{ pF}$$

de donde la constante de celda, definida en la Ecuación 1, vale:

$$k_o = 0.373 \text{ m } \pm 0.006 \text{ m.}$$

TABLA 2: INCREMENTO DE LA CAPACIDAD DE LA CELDA CON CCl₄ MEDIDO A 1 Y 10 KHZ

Frecuencia [Hz]	Promedio [pF]	Desvío std [pF]
1000	4,025	0,004
10000	4,161	0,007

IV. DISCUSION Y CONCLUSIONES

Se diseñó y construyó un sistema de electrodos intercambiables para la medición de propiedades dieléctricas en líquidos de baja conductividad, utilizando PTFE y acero inoxidable tipo AISI 316. El volumen de muestra necesario es pequeño, aproximadamente 0.6 ml. El sistema tiene ventajas adicionales como estabilidad de la calibración, fácil limpieza, montaje y desmontaje sencillos, intercambiabilidad de electrodos, etc.

El sistema se instaló en una celda coaxial existente que se utiliza para realizar medidas dieléctricas en sólidos, y fue calibrado utilizando tetracloruro de carbono como líquido de referencia, a 20°C.

Se realizaron mediciones con la celda vacía hasta frecuencias de 15.7kHz, a fin de verificar que los efectos inductivos son desestimables.

Referencias

- (1) von Hippel, A. R. "Dielectric and Waves", John Wiley and Sons, New York, 1954, 1ª Edición, Capítulo 1, páginas 3 - 5.
- (2) von Hippel, A. R. "Dielectric Materials and Applications", Wiley, New York, 1954, 1ª Edición, Capítulo 3, páginas 157 - 167.
- (3) Runt J. P. and J. J. Fitzgerald. "Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials Fundamentals and Application", American Chemical Society, Washington D. C., 1997, 1ª Edición, Capítulo 2, páginas 67 - 72.
- (4) Teflon for Industrial use. Información disponible en la página web de DUPONT, www.teflon.com.
- (5) Design guidelines for the selection and use of stainless steel. Información disponible en la página web de Specialty Steel Industry of North America: www.ssina.com, sección: information handbooks.
- (6) Información disponible en la página web de American Iron and Steel Institute (AISI) www.steel.org
- (7) Materials Selection, Mechanical Design, Michael F. Ashby, Department of Engineering, Cambridge University, England, 2nd Edition, 1999.
- (8) Mechanical Engineering Handbook, Frank Kreith, Crcnetbase, 1999.
- (9) S. D. Romano y P. A. Sorichetti. Obtención y caracterización de Biodiesel. Actas de la 89ª Reunión Nacional de Física, de la Asociación Física Argentina, 2003, 15: 288 - 293.
- (10) P. A. Sorichetti and S. D. Romano. Physico - chemical and electrical properties for the production and characterization of Biodiesel. Physics and Chemistry of Liquids, 2005; 43 (1): 37 - 48.
- (11) Handbook of Chemistry and Physics. Robert C. Weast, The Chemical Rubber Co. (CRC) Cleveland, Ohio 49th Edition (1968-1969).

Agradecimiento

Este trabajo se realizó en el marco del proyecto de investigación I067 "Obtención y caracterización de Biodiesel en planta piloto" (UBACyT, 2004 - 2007).