

**EFFECTO DE LOS COMPONENTES MINORITARIOS DEL BIODIESEL DE  
PALMA SOBRE EL TIEMPO DE FILTRADO Y LA CONCENTRACIÓN DE HAZE**

**CARLOS ANDRES ORTIZ BRAVO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2013**

**EFFECTO DE LOS COMPONENTES MINORITARIOS DEL BIODIESEL DE  
PALMA SOBRE EL TIEMPO DE FILTRADO Y LA CONCENTRACIÓN DE HAZE**

**CARLOS ANDRES ORTIZ BRAVO**

**Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero químico**

**Director**

**Maria Paola Maradei García, Ingeniera química, Ph.D.**

**Codirector**

**Vladimir Plata Chávez, Ingeniero químico.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2013**

*Dedicado a:*

*A Dios por ser el coautor de todas mis acciones, mi fuerza y mi aliento para seguir corriendo así me temblaran las piernas.*

*A mis padres NELSON RAMÓN ORTIZ e ILSE BRAVO BELTRÁN, por creer en mí y enseñarme el verdadero significado de la vida, por sus innumerables esfuerzos, por su amor y responsabilidad; Por no dejarme solo y acompañarme incluso en caminos que ellos no conocían, pero sobre todo, por sentirse orgullosos de una persona con tantas carencias como yo.*

*A mis amigos, a quienes les debo muchos de mis triunfos, por luchar conmigo codo a codo para alcanzar todos nuestros sueños.*

*A ti, por acompañarme en toda esta aventura, por ayudarme a explorar mis cualidades y enseñarme a confiar en mí.*

## **AGRADECIMIENTOS**

A la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER, por ser mí casa de estudios a quien le debo mi formación y mis más hermosos recuerdos.

Al ICP – ECOPEPETROL por suministro de materiales para ejecución de este trabajo

A la doctora MARIA PAOLA MARADEI, por ser una persona incansable y enseñarme a apasionarme por cada cosa que emprenda, por confiar en mí, por su apoyo incondicional como profesora, pero sobre todo, como amiga.

Al Ingeniero VLADIMIR PLATA CHAVEZ, por arriesgarse a trabajar conmigo y por su perseverancia tras las dificultades.

Al Doctor ARLEX CHAVES GUERRERO, por ser mi ejemplo de humildad, a quien aprecio profundamente y le debo toda mi gratitud.

*Te deum laudamus: te dominun confitemur. Te aeternum patrem, omnis terra  
veneratur.*

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN.....	13
1. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	18
1.1 CARACTERIZACIÓN DEL BIODIESEL DESTILADO .....	18
1.2 DISEÑO DEL PLAN EXPERIMENTAL .....	19
1.3 ELABORACIÓN DE LAS MEZCLAS DE BIODIESEL DOPADO.....	21
1.3.1 Secado y limpieza del biodiesel. ....	21
1.3.2 Humidificación del biodiesel destilado.....	22
1.3.3 Preparación de la solución stock de EGL.....	22
1.3.4 Adición de MG al DPOBh.....	23
1.3.5 Mezclar las dos soluciones. ....	23
1.4 APLICACIÓN DE LA NORMA ASTM D7501 Y D7321 .....	24
2. RESULTADOS Y ANÁLISIS .....	27
2.1 CARACTERIZACIÓN DEL BIODIESEL DESTILADO .....	27
2.2 ELABORACIÓN DE LAS MEZCLAS DE BIODIESEL DOPADO.....	27
2.2.1 Determinación de humedad del biodiesel dopado con agua. ....	27
2.2.2 Obtención de las soluciones stock de EGL. ....	28
2.2.3 Cantidades agregadas para la producción de biodiesel dopado .....	28
2.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL CSFT Y LA MDP DEL BIODIESEL DOPADO .....	29
2.3.1 Efecto de la concentración de MG. ....	29
2.3.2 Efecto de la concentración de agua y EGL. ....	30
2.4 MODELO MATEMÁTICO EMPÍRICO PARA LA PREDICCIÓN DE CSFT Y MDP DEL BIODIESEL DE PALMA EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE COMPONENTES MINORITARIOS.....	31
2.4.1 Efecto de los MG, EGL y agua sobre el CSFT. ....	31

2.4.2 Efecto de los MG, EGL y agua sobre la MDP. ....	37
2.5 VALIDACIÓN DE LOS MODELOS AJUSTADOS PARA EL CSFT Y LA MDP DEL BIODIESEL DE PALMA .....	41
3. CONCLUSIONES .....	43
BIBLIOGRAFÍA.....	47

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Niveles de los factores estudiados y sus distancias axiales .....	20
Tabla 2. Matriz de diseño experimental de composición central ortogonal para tres factores y tres replicas en el centro.....	21
Tabla 3. Propiedades seleccionadas del biodiesel destilado y el DPOBh .....	27
Tabla 4. Cantidades agregadas para producir 300ml de biodiesel destilado dopado con MG, EGL y agua para cada punto experimental.....	28
Tabla 5. Resultados para el CSFT y la MDP.....	29
Tabla 6. ANOVA para la primera regresión del CSFT del biodiesel de palma.....	33
Tabla 7. Determinación del modelo CSFT "selección hacia atrás" .....	33
Tabla 8. ANOVA del modelo ajustado para el CSFT del biodiesel de palma .....	34
Tabla 9. Resultados experimentales agrupados de acuerdo a su dispersión en el diagrama de paridad .....	37
Tabla 10. ANOVA del modelo ajustado para la MDP del biodiesel de palma .....	38
Tabla 11. Determinación del modelo MDP "Selección hacia atrás".....	39
Tabla 12. ANOVA del modelo ajustado para la MDP del biodiesel de palma .....	39
Tabla 13. Validación de modelos ajustados para el CSFT y la MDP.....	41

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Esquema de metodología para el desarrollo del estudio.....	18
Figura 2. Sistema de filtrado para el CSFT norma ASTM D7501 .....	25
Figura 3. Diagrama de paridad del modelo ajustado para el CSFT del biodiesel de palma.....	36
Figura 4. Diagrama de paridad del modelo ajustado para la MDP del biodiesel de palma.....	40

## RESUMEN

**TITULO:** EFECTO DE LOS COMPONENTES MINORITARIOS DEL BIODIESEL DE PALMA SOBRE EL TIEMPO DE FILTRADO Y LA CONCENTRACIÓN DE HAZE\*

**AUTOR:** CARLOS ANDRES ORTIZ BRAVO\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Biodiesel, masa de precipitados, tiempo de filtrado, componentes minoritarios.

### DESCRIPCIÓN

El biodiesel ha presentado problemas de obstrucción de los filtros de combustible en motores diésel a causa de material insoluble que se precipita en él. Estos precipitados referenciados en la literatura como *haze* pueden estar presentes a temperatura ambiente y se conoce que son causados por la presencia de componentes minoritarios del biodiesel como: monoglicéridos (MG), esterilglucósidos libres (EGL), agua, entre otros. La American Society of Testing and Materials (ASTM) desarrollaron dos pruebas que miden el potencial de obstrucción en función del tiempo de filtrado norma ASTM D7501 y la masa de precipitados norma ASTM D7321. En este estudio se investiga el efecto que tienen los minoritarios sobre el potencial de obstrucción y formación de haze, para esto, biodiesel destilado fue dopado con diferentes concentraciones de tres factores: MG, EGL y agua, de acuerdo a un diseño experimental de composición central, el cual permitió generar dos modelos empíricos que relacionan los efectos de los factores sobre el tiempo de filtrado y la masa de precipitados; variables que fueron medidas mediante la aplicación de las normas ASTM D7501 y ASTM D7321 respectivamente. Se utilizó un análisis de varianza el cual mostró que en el tiempo de filtrado tan sólo los EGL y el agua eran estadísticamente significativos, de igual forma se encontró relación entre la concentración de EGL y la reproducibilidad de la norma. En cuanto a la masa de precipitados se halló que las concentraciones de los MG y EGL eran quienes tenían efecto en la formación de haze.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería química. Director: Maria Paola Maradei García, Ph.D; Codirector: Vladimir Plata, ingeniero químico.

## ABSTRACT

**TITLE:** EFFECT OF MINOR COMPONENTS OF PALM BIODIESEL OVER TIME OF FILTRATION AND CONCENTRATION OF HAZE\*

**AUTHOR:** CARLOS ANDRES ORTIZ BRAVO\*\*

**KEYWORDS:** Biodiesel, mass of precipitates, time of filtration, minor components.

### DESCRIPTION

Biodiesel has presented fuel filter blocking in diesel engines to cause insoluble material in pure biodiesel. These precipitates referenced as haze can be present at room temperature and are known to be caused by presence of minor components of biodiesel as monoglycerides (MG), free steryl glycosides (FSG), soaps, water and others. American Society of Testing and Materials (ASTM) developed two tests that measure the fuel filter blocking potential as a function of filtration time called cold soak filtration test (CSFT) ASTM D7501 standard test method, and mass of precipitated ASTM D7321 standard test method. This study investigates the effect between the minor components to the fuel filter blocking potential and haze formation. Three factors: MG, FSG and water was spiked into 100% distilled biodiesel palm, according to a central composite design and tested in accordance with the ASTM D7501 and ASTM D7321 standard test method, with the purpose of understanding the relationship between MG, FSG and water content, and biodiesel time to filter. Multiple regression analysis was used to develop two empirical models capable of predicting time to filter and mass of precipitates for concentrations that were not directly tested, with reasonable precision. Factor interactions were analysed, and significant terms contributing to the model were identified by analysis of variance which showed that only FSG and water were statistically significant for filtration time, also was found a decrease in the reproducibility of the CSFT with the increase in EGL. Regarding the mass of precipitate was found that the concentration of MG and EGL had effect on the haze formation.

---

\* Degree project

\*\* Faculty of Engineering physic-chemical. School of Chemical Engineering. Director: Maria Paola Maradei García, Ph.D; Co-director: Vladimir Plata, Chemical engineer.

## INTRODUCCIÓN

El consumo de energía que actualmente contempla el estilo de vida de la humanidad ha justificado los distintos esfuerzos desarrollados alrededor del mundo por encontrar combustibles ambientalmente aceptables y económicamente competitivos. Colombia no es ajena a esta realidad y dentro de su Plan Energético Nacional ha resaltado la importancia de los biocombustibles en este sector; de hecho, Colombia proyecta sustituir el 5% de la demanda del ACPM por biodiésel de palma [1], el cual ofrece una serie de ventajas con respecto al diésel tradicional que incluyen: baja toxicidad, superior lubricidad y biodegradabilidad.

Asimismo, en los últimos años el porcentaje de mezcla con diésel proveniente del petróleo ha aumentado. Hoy en día, en el país se mezclan en proporciones que oscilan entre el 2 y el 10%p, aunque se busca que exista uniformidad [2]. Este tipo de medidas ha impulsado el aumento en su producción y marca la relevancia de este combustible para el desarrollo energético del país.

Sin embargo, la precipitación de material insoluble en el biodiésel puro que existe a temperatura ambiente e incluso a temperaturas mayores que el punto de nube (mínima temperatura a la cual los ésteres aún están en estado líquido) se ha convertido en una preocupación para sus productores ya que dicho material ha sido asociado a problemas operacionales de taponamiento de los filtros de combustible en los sistemas de suministro del motor y la formación de depósitos en los inyectores [3].

Se sabe que el biodiésel es un combustible líquido obtenido de aceites vegetales o grasa animal mediante transesterificación, en presencia de un catalizador, usando un alcohol monohídrico de cadena carbonada corta [3]. La reacción remueve

secuencialmente los ácidos grasos de los triglicéridos (TG) presentes mayoritariamente en estos aceites y los convierte en una molécula de éster de ácidos grasos monoalquilados.

El producto de reacción es lavado con agua con el fin de eliminar los jabones que pudieron haberse formado a partir de la saponificación del catalizador por los ácidos grasos libres presentes en el aceite, la glicerina, el alcohol y el catalizador remanentes; sin embargo, los TG, diglicéridos (DG), y en mayor medida los monoglicéridos (MG), provenientes de la conversión incompleta de la reacción, no son solubles en agua y por tanto se mantienen presentes en el biodiesel final [3].

Otro tipo de constituyentes naturales de los aceites vegetales son los esterilglucósidos libres (EGL), cuya solubilidad en el biodiesel es reducida y pueden ser producidos mediante la hidrólisis de los esterilglucósidos acilados (EGA), presentes también en estos aceites, durante la reacción de transesterificación. De esta manera, el producto comercial estará compuesto principalmente de los ésteres de ácidos grasos monoalquilados y componentes minoritarios como son: TG, DG, MG, agua y jabones provenientes del proceso, y EGL cuya concentración dependerá básicamente del tipo de aceite que se utilice como materia prima.

Estos componentes minoritarios constituyen los precipitados denominados en la literatura como “*haze*”, responsables de los problemas operacionales anteriormente mencionados [4]. En respuesta a ello la industria americana de biodiesel junto con la American Society of Testing and Materials (ASTM) desarrollaron dos pruebas:

- La prueba denominada *cold soak filtration test* (CSFT) que corresponde a la norma ASTM D7501 [5], la cual identifica, a partir del tiempo de filtrado, el biodiesel con potencial de obstrucción.

- La norma ASTM D7321 [6], la cual, mide la formación de haze con relación a la masa de precipitados (MDP).

Las dos están incluidas en la especificación estándar ASTM D6751 [7] para biodiesel mezclado con combustible de destilados medios.

Aunque la bibliografía científica reporta numerosos estudios relacionados con el biodiesel, pocos son aquellos que se concentran en la evaluación de las interacciones entre los componentes minoritarios del biodiesel y sus propiedades de flujo.

Dentro de los resultados obtenidos en las investigaciones desarrolladas sobre la influencia de los componentes minoritarios en el tiempo de filtrado, se encuentra el realizado por Dunn [3] quien reporta los diferentes componentes minoritarios existentes y su relación con las propiedades de flujo del biodiesel y el tiempo de filtrado.

Chupka y col. [8] examinaron el efecto de la concentración de MG sobre el punto de nube y la temperatura de fusión última del biodiesel de soya y de sebo vacuno, y encontraron que ambos parámetros experimentan un incremento marcado a partir de una concentración de MG específica, y que dicho incremento obedece a una transformación polimórfica de los MG de una forma cristalina de bajo punto de fusión hacia otra de mayor punto de fusión. Estos mismos autores en un estudio posterior [9] estudiaron el efecto de la concentración de MG saturados, EGL y agua sobre el tiempo de filtrado del biodiesel de soya y de canola, encontrando que los componentes minoritarios más influyentes son los MG. Este hallazgo contradujo los resultados obtenidos por Lin y col. [4], quienes generaron un modelo polinomial en el que el tiempo de filtrado estaba en función únicamente de la glicerina y los jabones ya que las contribuciones de los MG saturados habían resultado insignificantes. A su vez, estos autores encontraron que la

reproducibilidad de la norma ASTM D7501 para muestras con concentraciones de haze elevadas era limitada.

Pfalzgraf y col. [10] investigaron el efecto de los MG, EGL, jabones y agua en el tiempo de filtrado y el punto de nube del biodiesel de soya, encontrando que el tiempo de filtrado es particularmente sensible a la concentración de los EGL y jabones, resultados similares en cierto grado a los registrados por Lin y col. [4], quienes aclaran, sin embargo, que sus resultados no son extensivos a biodiesel obtenido a partir de otra materia prima. En cuanto a la MDP, no se encontró ningún estudio reportado hasta el momento.

Es importante resaltar que estos estudios fueron realizados mayoritariamente utilizando biodiesel obtenido a partir de soya; ninguno de los artículos consultados describe el efecto de los componentes minoritarios sobre la filtrabilidad del biodiesel de palma.

A pesar de que Colombia se perfila como uno de los grandes productores de aceite de palma, junto a países como Malasia e Indonesia [11], hasta el momento no se han desarrollado investigaciones concernientes al tema. Hoy en día el país cuenta con aproximadamente 150000 ha de palma africana sembrada y 7 plantas productoras de biodiesel de palma con una producción aproximada de 500000 t/año [2], indicando la imperante necesidad de desarrollar trabajos investigativos sobre la filtrabilidad del biodiesel de palma.

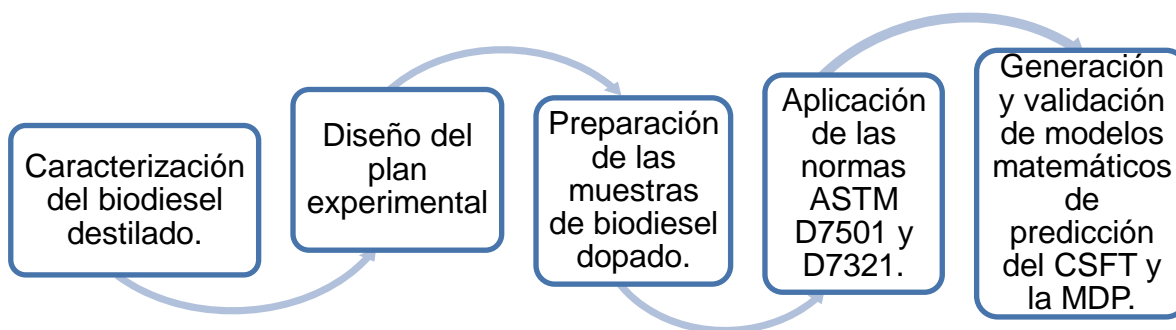
El presente trabajo tiene como fin realizar un estudio experimental de la influencia de la presencia de compuestos minoritarios como MG, EGL y agua en el biodiesel de palma en la formación de haze. Se realizó un diseño experimental de composición central con el fin de determinar los efectos de los componentes minoritarios estudiados sobre el tiempo de filtrado, denominado CSFT por sus siglas en inglés, y la MDP mediante un análisis de varianza (ANOVA). Estas dos

variables fueron calculadas usando la norma ASTM D7501 y la norma ASTM D7321.

## 1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La metodología empleada en este estudio se muestra en la Figura 1.

**Figura 1. Esquema de metodología para el desarrollo del estudio**



Fuente: Autor

### 1.1 CARACTERIZACIÓN DEL BIODIESEL DESTILADO

Se trabajó con biodiesel destilado proveniente del ICP-Ecopetrol, el cual fue dopado con cantidades conocidas de los compuestos minoritarios en estudio: MG, EGL y agua. El proceso de dopado se realizó teniendo en cuenta el diseño experimental generado para el estudio. Con el fin de asegurar que los efectos observados, tanto en CSFT como en la MDP, correspondían exclusivamente a las cantidades de minoritarios agregados durante el estudio, el biodiesel destilado fue previamente caracterizado mediante la aplicación de la norma ASTM D6584 [7] para determinar su composición de glicerina libre y total presente, junto con un método desarrollado por el ICP-Ecopetrol para la determinación de EGL.

## 1.2 DISEÑO DEL PLAN EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se estudió el efecto de tres variables independientes, que se denominaron factores (concentración de MG, EGL y agua), sobre dos variables de respuesta: CSFT y MDP.

El diseño experimental generado fue de composición central, lo que permitió al final poder ajustar un modelo de segundo orden de estructura semejante a la Ec.1, relacionando no sólo los efectos lineales y de interacción de los factores, sino a su vez, los posibles efectos de curvatura existentes (cuadráticos).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

En la ecuación,  $Y$  representa la respuesta (CSFT o MDP),  $\beta_0$  la constante,  $\beta_i$  los efectos lineales,  $\beta_{ii}$  los efectos de curvatura, y  $\beta_{ij}$  los efectos de interacción presente entre los factores.

El diseño de composición central generado consistió de  $2^k$  experimentos, en donde  $k$  representa el número de factores a dos niveles: uno mayor (+1) y uno menor (-1), denominado *porción factorial*,  $n_0$  repeticiones en el centro (0) para medir la reproducibilidad del tratamiento, y dos puntos sobre cada eje a una distancia  $\alpha$  del origen ( $+\alpha$  y  $-\alpha$ ), denominados *porción axial*. De esta forma, el número total de corridas experimentales  $N$  está dado por:

$$N = 2^k + 2k + n_0 \quad (2)$$

Con tres factores y tres repeticiones en el centro, el número de corridas fue 17. El valor de los niveles (+1) y (-1) de los MG fue escogido teniendo en cuenta su concentración normal en el biodiesel de palma que oscila alrededor de 1000 y 3000ppm. Los niveles del agua se definieron entre un valor menor (-1) que el nivel

máximo exigido por la normal colombiana [12] y un nivel mayor (+1) correspondiente a la más alta concentración de agua que el biodiesel de palma podría llegar a alcanzar debido a su carácter higroscópico. La resolución 182087 del Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial especifica como máxima concentración de agua permitida de 500mg/L. Los niveles de los EGL se definieron teniendo en cuenta el trabajo realizado por Chupka y col. [9] quienes escogieron como nivel máximo una concentración no mayor a las 40 ppm. Aunque normalmente el biodiesel de palma tiene una concentración superior a 100ppm de EGL, no se logró solubilizar esta cantidad en el biodiesel destilado, por lo que se decidió trabajar con una concentración máxima de 30ppm.

Para un diseño con ortogonal, en el cual los coeficientes del modelo ajustado no se correlacionen entre sí, la distancia  $\alpha$  es igual a  $\alpha = (2^k)^{1/4}$ , es decir, 1,68.

Los valores de los niveles reales, así como su distancia axial se encuentran en la Tabla 1.

**Tabla 1. Niveles de los factores estudiados y sus distancias axiales**

<b>Factores</b>	<b>Porción axial inferior (-<math>\alpha</math>)</b>	<b>Mínimo (-1)</b>	<b>Central (0)</b>	<b>Máximo (1)</b>	<b>Porción axial superior (+<math>\alpha</math>)</b>
MG (ppm)	318,21	1000	2000	3000	3681,79
EGL (ppm)	3,18	10	20	30	36,81
Agua (ppm)	24,14	265,42	619,32	973,22	1214,51

Fuente: Autor

El valor real de cada uno de los factores se calculó a partir de los valores codificados (-1,68; -1; 0; 1 y 1,68) de acuerdo a la Ec.3. En la ecuación,  $V_c$  representa el valor central real,  $V_{co}$  el valor codificado,  $V_R$  el valor real que representa el valor codificado y  $V_m$  el valor mínimo o máximo real. La matriz de

diseño de experimentos se muestra en la Tabla 2, su primera columna corresponde al orden aleatorio en el que se realizaron los experimentos.

$$V_{CO} = \frac{V_R - V_c}{V_c - V_m} \quad (3)$$

**Tabla 2. Matriz de diseño experimental de composición central ortogonal para tres factores y tres replicas en el centro**

Corrida	MG (ppm)	EGL (ppm)	Agua (ppm)
8	1000 (-1)	10 (-1)	265,42 (-1)
17	3000 (1)	10 (-1)	265,42(-1)
5	1000 (-1)	30 (1)	265,42 (-1)
1	3000 (1)	30 (1)	265,42 (-1)
4	1000 (-1)	10 (-1)	973,22 (1)
7	3000 (1)	10 (-1)	973,22 (1)
16	1000 (-1)	30 (1)	973,22 (1)
14	3000 (1)	30 (1)	973,22 (1)
3	318,21 (- $\alpha$ )	20 (0)	619,32 (0)
10	3681,79(+ $\alpha$ )	20 (0)	619,32 (0)
11	2000 (0)	3,18 (- $\alpha$ )	619,32 (0)
9	2000 (0)	36,81 (+ $\alpha$ )	619,32 (0)
15	2000 (0)	20 (0)	24,14 (- $\alpha$ )
6	2000 (0)	20 (0)	1214,51 (+ $\alpha$ )
2, 12, 13	2000 (0)	20 (0)	619,32 (0)

Fuente: Autor

### 1.3 ELABORACIÓN DE LAS MEZCLAS DE BIODIESEL DOPADO

**1.3.1 Secado y limpieza del biodiesel.** Para garantizar los niveles de humedad del biodiesel destilado, se le adicionó sulfato de sodio para desecarlo; seguidamente se hizo fluir a través de un lecho de gel de sílice, activada

previamente durante dos horas a 95°C, que sirvió no sólo como otro agente absorbente del agua, sino como filtro donde se retuvieron las impurezas propias del almacenamiento. El producto final de este proceso fue denominado biodiesel destilado seco (DPOBs).

**1.3.2 Humidificación del biodiesel destilado.** Debido a que la adición directa del agua sobre el biodiesel causaba emulsificación del mismo, se buscó otra forma de humidificarlo aprovechando su carácter higroscópico. Una porción del DPOBs fue por lo tanto mezclada con agua desionizada en un embudo de decantación agitando vigorosamente. La mezcla fue posteriormente dejada en reposo durante 5 días, para obtener una mezcla de dos fases que no presentara problemas en su separación.

El producto final fue denominado biodiesel destilado húmedo (DPOBh) y su contenido de agua fue medido según la norma ASTM E203 usando un analizador Karl-Fisher en el laboratorio de caracterización y evaluación de crudos del ICP-Ecopetrol.

**1.3.3 Preparación de la solución stock de EGL.** Se utilizaron patrones de EGL suministrados por Matreya LLC (Pleasant Gap, PA). Para mejorar su solubilidad en el biodiesel se disolvieron en una mezcla de cloroformo:metanol 85:15 vol/vol, conforme a lo realizado por Moreau y Scott [13]. Tanto el cloroformo como el metanol fueron obtenidos de Carlo Erba (Milan, Italia). La solución de EGL en la mezcla de solventes se denominó solución stock, la cual contenía una concentración de 1050ppm de EGL (mg/L), y sirvió como medio de transporte de los EGL hacia el biodiesel.

La estabilidad de estos solventes, su elevada solubilidad con la mayoría de los compuestos orgánicos y sus puntos de ebullición bajos (61°C para el cloroformo y

65°C para el metanol a presión atmosférica) permitieron que estos fueran eliminados con relativa facilidad una vez realizada la mezcla con DPOBs.

Una vez mezclada la solución stock con el DPBOs en cantidades específicas, se eliminó la mezcla cloroformo:metanol por medio de rotoevaporación tal y como lo realizaron Lin y col. [4], pero los resultados no fueron satisfactorios; por lo que, debido a que no se ha reportado otro tipo de condiciones operacionales a las cuales se deba realizar este procedimiento, se realizó una serie de rutinas experimentales para lograr eliminar la mayor cantidad de solventes del DPOBs.

**1.3.4 Adición de MG al DPOBh.** Los patrones de MG utilizados fueron mono palmitina y mono oleína (MG saturado con 16 carbonos e insaturado con 18 carbonos respectivamente) suministrados por Nu-Chek Prep Inc. (Elysian, MN). Se adicionaron en la misma proporción en que se encuentran el metil palmitato y el metil linoleato normalmente en el biodiesel (52 y 48% p, respectivamente), de manera que su perfil de ácidos grasos fuese similar al del biodiesel comercial [8].

La solubilidad de los MG en el biodiesel permitió diluirlos directamente sobre el DPOBh sin necesidad de un medio de transporte, como en el caso de los EGL; sin embargo, para asegurar su completa dilución, la mezcla de patrones de MG y DPOBh se calentó en un baño a 65°C durante una hora en atmósfera de nitrógeno, la cual se renovaba constantemente, esto con el fin de impedir la oxidación de los MG tras posibles rupturas de los dobles enlaces de la mono oleína a causa de la temperatura. Al final de la operación no se distinguieron visualmente fases heterogéneas.

**1.3.5 Mezclar las dos soluciones.** Tanto la mezcla de DPOBh con MG como la de DPOBs con EGL se mezclaron en un frasco de contenedor de 500ml para obtener 300ml; la mezcla final resultante se denominó biodiesel destilado dopado.

#### 1.4 APLICACIÓN DE LA NORMA ASTM D7501 Y D7321

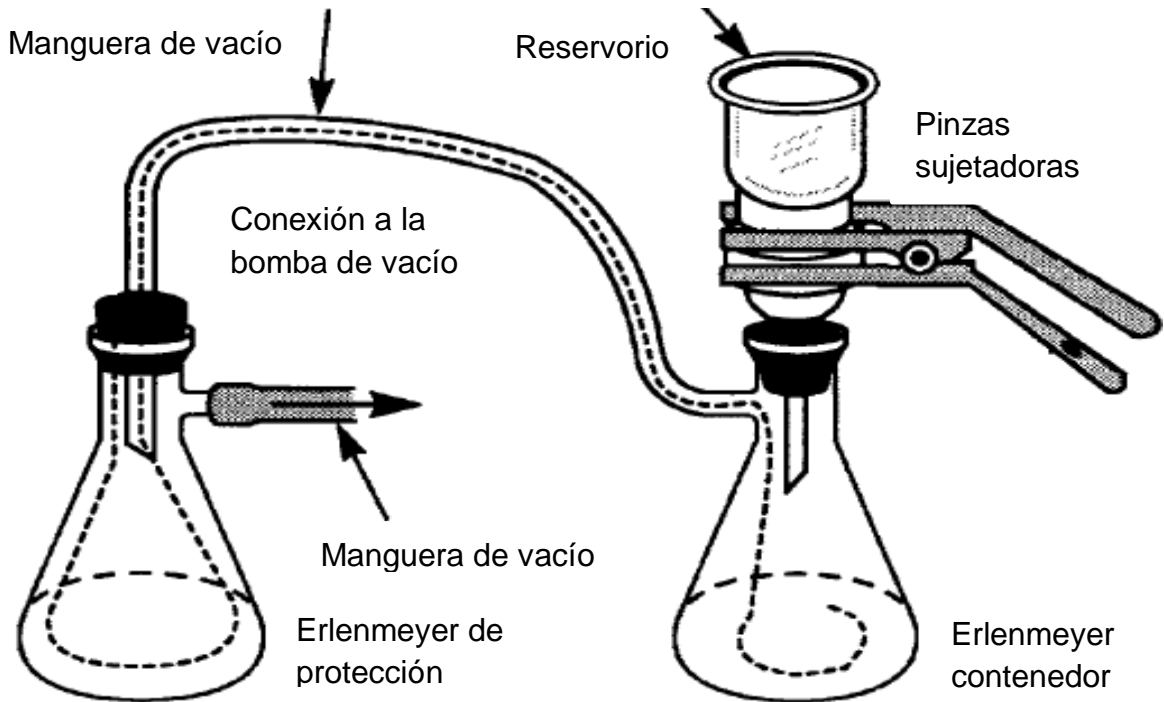
Se aplicó la norma ASTM D7501 [5] para la determinación del tiempo de filtrado del biodiesel destilado dopado. La norma recomienda como primera medida un paso denominado eliminación del historial térmico, que consistió en colocar la muestra en un baño a  $40\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  durante tres horas en atmósfera de nitrógeno, para permitir que los minoritarios presentes en el biodiesel se solubilicen. Seguidamente, el biodiesel se ubicó en un baño a  $25\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  durante 24h. Posteriormente, se realizó la etapa de “soak” o incubación a temperatura baja, la cual consistió en trasladar el biodiesel a un baño a  $4\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  durante 16h. Allí se promovió la formación de haze dentro del biodiesel. Finalmente el biodiesel se trasladó a un baño de agua durante 4h a  $25\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  para su posterior filtración.

El sistema de filtrado utilizado se muestra en la Figura 2, el cual consiste en un conjunto de erlenmeyers sometidos a un vacío de 80kPa. El biodiesel fue vertido sobre una membrana de fibra de vidrio con un tamaño nominal de poro de  $0,7\mu\text{m}$ .

La membrana que se utilizó fue previamente activada durante 45min en una estufa a  $115^{\circ}\text{C}$  para finalmente ser pesada de acuerdo con lo recomendado por la norma EN12662 [14] y a la norma ASTM D7321 [6].

Una vez el biodiesel se retiró del baño a  $25\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ , fue levemente agitado manualmente y vertido sobre la membrana presente en el reservorio; al mismo tiempo se activó el cronómetro y la bomba de vacío hasta que la membrana quedara sin biodiesel sobre su área. El precipitado es entonces retenido en la membrana y el biodiesel libre de *haze* fue recuperado en el erlenmeyer contenedor.

**Figura 2. Sistema de filtrado para el CSFT norma ASTM D7501**



Fuente: norma ASTM D7501

De acuerdo con la norma ASTM D7501, el CSFT corresponde al tiempo que tarda el biodiesel en atravesar la membrana. Si el tiempo registrado contiene una centésima de segundo más, éste se aproximaba al siguiente segundo.

Posteriormente, para asegurar que todos los precipitados fueran retenidos sobre la membrana, se procedió a lavar con n-heptano las paredes del frasco contenedor y su contenido fue adicionado al reservorio, quien también fue lavado mientras la bomba de vacío permanecía encendida, asegurando que el n-heptano atravesara la membrana y fuera recuperado completamente en el erlenmeyer contenedor.

Con la bomba aún sin apagar y para impedir el movimiento de la membrana, se abrieron las pinzas y se retiró el reservorio. Posteriormente, la bomba fue apagada, y la membrana, de acuerdo con la norma ASTM D7321, fue recuperada y ubicada en un horno a 115°C durante 45min con el fin de evaporar el n-heptano

presente. Posteriormente la membrana fue pesada. La MDP se determinó por diferencia de peso y es expresada en mg/L de muestra de biodiesel.

## 2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 2.1 CARACTERIZACIÓN DEL BIODIESEL DESTILADO

La Tabla 3 reporta los resultados obtenidos en la caracterización del biodiesel destilado tal y como se recibió. Estos resultados corroboran la ausencia de DG, TG y EGL. Una pequeña concentración de MG y glicerina fue hallada, la cual, sin embargo, está por debajo del nivel a partir del cual comienza a afectar significativamente el tiempo de filtrado (Lin y col. [4]) y, por lo tanto, no representa un problema para este estudio. La Tabla 3 reporta asimismo el contenido de humedad del DPOBh.

**Tabla 3. Propiedades seleccionadas del biodiesel destilado y el DPOBh**

Prueba	Unidades	DPOBs	DPOBh
Contenido MG	% p	$2,4 \cdot 10^{-3}$	-
Contenido DG	% p	No detectado	-
Contenido TG	% p	No detectado	-
Contenido de glicerina	% p	$8,4 \cdot 10^{-3}$	-
Contenido EGL	mg/L	No detectado	-
Agua	mg/L	-	1328

Fuente: Autor

### 2.2 ELABORACIÓN DE LAS MEZCLAS DE BIODIESEL DOPADO

**2.2.1 Determinación de humedad del biodiesel dopado con agua.** El biodiesel destilado húmedo (DPOBh) contiene 1328ppm de agua según la norma ASTM E203 [15] y usando un analizador Karl-Fisher.

**2.2.2 Obtención de las soluciones stock de EGL.** Las soluciones stock corresponden a mezclas de 1050ppm de EGL (mg/L) con una solución cloroformo:metanol de 85:15 vol/vol. Después de probar distintas condiciones de operación, se encontró que son necesarios 7kPa de presión y 65°C de temperatura durante 2h para remover hasta el 96%p de la mezcla cloroformo:metanol del DPOBs. Estas condiciones se mantuvieron constantes en adelante durante la preparación de las mezclas de biodiesel dopado.

**2.2.3 Cantidades agregadas para la producción de biodiesel dopado.** Las cantidades necesarias para alcanzar las concentraciones definidas en la matriz de diseño experimental son mostradas en la Tabla 4; cada corrida contempla una mezcla final de 300ml de biodiesel dopado con MG, EGL y agua.

**Tabla 4. Cantidades agregadas para producir 300ml de biodiesel destilado dopado con MG, EGL y agua para cada punto experimental**

Corrida	DPOBs (ml)	DPOBh (ml)	Solución stock (ml)	Mono palmitina (mg)	Mono oleína (mg)
8	240	60	2,90	157,80	142,20
17	240	60	2,90	473,20	426,80
5	240	60	8,80	157,80	142,20
1	240	60	8,80	473,20	426,80
4	80	220	2,90	157,80	142,20
7	80	220	2,90	473,20	426,80
16	80	220	8,80	157,80	142,20
14	80	220	8,80	473,20	426,80
3	160	140	5,90	50,20	45,30
10	160	140	5,90	609,20	549,40
11	160	140	0,90	315,50	284,50
9	160	140	10,80	315,50	284,50
15	295	5	5,90	315,50	284,50
6	26	270	5,90	315,50	284,50
2,12,13	160	140	5,90	315,50	284,50

Fuente: Autor

## 2.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL CSFT Y LA MDP DEL BIODIESEL DOPADO

Los resultados para cada una de las corridas se muestran en la Tabla 5; en ella se pueden observar los diferentes efectos que tiene la variación de las concentraciones de los factores sobre las variables de respuesta.

**2.3.1 Efecto de la concentración de MG.** Si se compara la corrida 8 con la 17 y la 5 con la 1 (marcadas en azul en la Tabla 5) donde la concentración de agua es de 265ppm, se puede ver que el aumento en la concentración de MG causa una disminución en el CSFT. Sin embargo, al comparar la corrida 4 con la 7 y la 16 con la 14 (marcadas en verde en la Tabla 5), donde la concentración de agua es de 973ppm, el CSFT aumenta.

Lo anterior sugiere que el efecto que tienen los MG sobre el tiempo de filtrado depende de la concentración de agua. Sin embargo, estas variaciones en el valor del CSFT son menores que el valor de la desviación estándar (52,67s) calculada a partir de los puntos centrales, lo que impide concluir al respecto. En cuanto a la MDP, el aumento en la concentración de los MG generó una disminución en la MDP.

**Tabla 5. Resultados para el CSFT y la MDP**

corrida	MG(ppm)	EGL (ppm)	Agua (ppm)	CSFT (s)	MDP (ppm)
8	1000 (-1)	10 (-1)	265,42 (-1)	100	75
17	3000 (1)	10 (-1)	265,42 (-1)	92	52
5	1000 (-1)	30 (1)	265 ,42(-1)	230	101
1	3000 (1)	30 (1)	265,42 (-1)	185	64
4	1000 (-1)	10 (-1)	973,22 (1)	117	91
7	3000 (1)	10 (-1)	973,22 (1)	127	68

corrida	MG(ppm)	EGL (ppm)	Agua (ppm)	CSFT (s)	MDP (ppm)
16	1000 (-1)	30 (1)	973,22 (1)	158	89
14	3000 (1)	30 (1)	973,22 (1)	169	78
3	318,21 (- $\alpha$ )	20 (0)	619,32(0)	143	83
10	3681,79 (+ $\alpha$ )	20 (0)	619,32 (0)	175	43
11	2000 (0)	3,18 (- $\alpha$ )	619,32 (0)	77	79
9	2000 (0)	36,82 (+ $\alpha$ )	619,32 (0)	168	100
15	2000 (0)	20 (0)	24,14 (- $\alpha$ )	102	68
6	2000 (0)	20 (0)	1214,50 (+ $\alpha$ )	95	82
2	2000 (0)	20 (0)	619,32 (0)	214	78
12	2000 (0)	20 (0)	619,32 (0)	274	79
13	2000 (0)	20 (0)	619,32 (0)	169	73

Fuente: Autor

**2.3.2 Efecto de la concentración de agua y EGL.** El efecto de la concentración del agua se puede apreciar al comparar los resultados de la corrida 8 con la 4 y la corrida 17 con la 7 (marcadas con letra roja sobre la Tabla 5, ambas con una concentración de EGL igual a su nivel inferior de 10ppm). Al pasar de 265 a 973ppm, se generó un aumento tanto del CSFT como de la MDP; sin embargo, al analizar la corrida 5 con la 16, ambas con una concentración de EGL igual a su nivel superior (30ppm), el efecto sobre el CSFT y la MDP fue de disminución. Esto supone que el efecto del agua sobre las variables de respuesta está en función de la concentración de los EGL. A pesar de que la elevada desviación estándar del CSFT imposibilita afirmar la veracidad de esta conclusión, en el caso de la MDP sí es posible, ya que en todos los casos sus variaciones están por encima del valor de la desviación estándar (3,21ppm). El efecto de los EGL sobre la MDP y CSFT se puede ver de forma más directa, ya que un aumento en su concentración conlleva directamente a un aumento en las dos variables de respuesta.

## 2.4 MODELO MATEMÁTICO EMPÍRICO PARA LA PREDICCIÓN DE CSFT Y MDP DEL BIODIESEL DE PALMA EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE COMPONENTES MINORITARIOS

Se utilizó el software Statgraphics Centurión XV (Statpoint Technologies, Inc. Warrenton, VA) para ajustar los resultados obtenidos a un modelo polinómico similar al propuesto en la Ec.1, capaz de predecir los valores de las variables de respuesta (CSFT y MDP) a partir de las concentraciones de los componentes minoritarios estudiados. La significancia estadística de cada uno de los efectos lineales, cuadráticos y de interacción de los factores fue establecida mediante su *valor-p* [16] a partir de un análisis de varianza, ANOVA.

**2.4.1 Efecto de los MG, EGL y agua sobre el CSFT.** Los puntos centrales (corridas 2, 12 y 13) permiten determinar la reproducibilidad del estudio experimental. La desviación estándar obtenida para el CSFT fue de 52,68s para una media de 219s, lo que indica un porcentaje de error, representado por el intervalo de confianza a un 95%, de aproximadamente  $\pm 27,22\%$ . A partir de esto se puede concluir que la prueba presenta baja reproducibilidad.

Resultados similares han sido obtenidos por otros autores, citamos por ejemplo el caso de Pflanzgraf y col. [10] quienes en su estudio de la influencia de MG, EGL, agua y jabones en el CSFT del biodiesel de soya, obtuvieron una desviación de 42,4s para una media 400s, lo que indica un porcentaje de error, representado por el intervalo de confianza a un 95%, de aproximadamente  $\pm 11,97\%$ .

De manera que la reproducibilidad de la norma varía con respecto al tipo de materia prima utilizada para la obtención del biodiesel tal y como lo habían indicado Lin y col. [4].

El alto porcentaje de error encontrado para el biodiesel de palma puede ser explicado por la presencia de material insoluble después de salir de la primera etapa contemplada en la norma ASTM D7501 denominada *eliminación del historial térmico*. De acuerdo a observaciones visuales realizadas durante el desarrollo de este estudio, las condiciones de tiempo y temperatura de esta operación no son suficientes para disolver todos los precipitados presentes, lo cual afecta la cinética de cristalización de los minoritarios, y en consecuencia, el tiempo de filtrado [9].

Los resultados para el CSFT descritos en la Tabla 5 fueron ajustados a un polinomio de segundo orden mediante una regresión lineal múltiple representada por la Ec.4. La significancia estadística de los efectos lineales (A=MG, B=EGL y C=agua), cuadráticos ( $A^2$ ,  $B^2$  y  $C^2$ ) y los de interacción (AB, AC y BC), así como la del modelo fueron determinados mediante un ANOVA, cuyos resultados se pueden observar en la Tabla 6.

$$CSFT = 217,31 + 1,59A + 33,61B - 3,49C - 15,40A^2 - 28,30B^2 - 36,79C^2 + 9,25AC - 17,5BC - 4,5AB \quad (4)$$

El modelo así obtenido no resultó satisfactorio estadísticamente a un nivel de confianza del 95% o superior (ver Tabla 6).

Por lo tanto, se procedió a simplificar el modelo mediante una “*selección hacia atrás*”, que consiste en eliminar secuencialmente los efectos cuyo valor-p sean mayores que 0,05, con el fin de dejar sólo aquellos cuyas contribuciones logren generar un modelo estadísticamente significativo y adecuadamente ajustado. Se tuvieron dos criterios para seleccionar el modelo final: el valor-p de cada variable y el valor del estadístico  $R^2_{\text{ajustado}}$ . Este último permite comparar modelos con diferentes grados de libertad.

**Tabla 6. ANOVA para la primera regresión del CSFT del biodiesel de palma**

Fuente de variabilidad	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Estadístico de prueba $F_o$	Valor-p
Modelo	37946,81	9	4216,31	3,30	0,0650
A:MG	34,85	1	34,85	0,03	0,8736
<b>B:EGL</b>	<b>15429,70</b>	<b>1</b>	<b>15429,70</b>	<b>12,06</b>	<b>0,0104</b>
C:Agua	167,11	1	167,11	0,13	0,7285
$A^2$	2674,21	1	2674,21	2,09	0,1915
<b><math>B^2</math></b>	<b>9032,90</b>	<b>1</b>	<b>9032,90</b>	<b>7,06</b>	<b>0,0326</b>
<b><math>C^2</math></b>	<b>15259,70</b>	<b>1</b>	<b>15259,70</b>	<b>11,93</b>	<b>0,0106</b>
AB	162,01	1	162,01	0,13	0,7324
AC	684,51	1	684,51	0,54	0,4882
BC	2450,01	1	2450,01	1,92	0,2089
Residual	8955,11	7	12793		

Fuente: Autor

$$R^2 = 80,91\% \quad R^2_{\text{ajustado}} = 56,36\%$$

Como se puede apreciar en la Tabla 7, el aumento en la exclusión de términos de baja significancia estadística mejora el valor-p del modelo; sin embargo, tan sólo la exclusión de los efectos lineales A y C y del efecto combinado AB del modelo inicial, genera el polinomio con el mejor  $R^2_{\text{ajustado}}$  con respecto a las cuatro regresiones realizadas. Vale la pena recalcar igualmente, que logra relacionar estadísticamente las siete variables independientes con un nivel de significancia superior al 99%.

**Tabla 7. Determinación del modelo CSFT "selección hacia atrás"**

Regresión	Términos excluidos	valor-p	$R^2$ (%)	$R^2$ ajustado (%)
1	0	0,0650	80,91	56,36
2	A	0,0288	80,83	61,66
3	A y AB	0,0120	80,49	65,30
<b>4</b>	<b>A, AB y C</b>	<b>0,0045</b>	<b>80,13</b>	<b>68,21</b>
5	A, AB, C y AC	0,0022	78,67	68,17
6	A, AB, C, AC y $A^2$	0,0021	72,96	63,95

Fuente: Autor

Se propone como modelo matemático para la cuantificación de los efectos de los tres componentes minoritarios sobre el CSFT del biodiesel de palma el polinomio mostrado en la Ec.5, el cual fue obtenido a partir de la regresión No. 4. De acuerdo con los resultados del ANOVA, mostrados en la Tabla 8, el modelo ajustado permite explicar la variabilidad de la variable de respuesta en un 80,13%.

$$CSFT = 217,31 + 33,61B - 15,40A^2 - 28,30B^2 - 36,79C^2 + 9,25AC - 17,5BC \quad (5)$$

**Tabla 8. ANOVA del modelo ajustado para el CSFT del biodiesel de palma**

Fuente de variabilidad	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Estadístico de prueba Fo	Valor-p
Modelo	37582,11	6	6263,68	6,72	0,0045
<b>B</b>	<b>15429,70</b>	<b>1</b>	<b>15429,7</b>	<b>16,56</b>	<b>0,0023</b>
A <sup>2</sup>	2673,63	1	2673,63	2,87	0,1212
<b>B<sup>2</sup></b>	<b>9031,82</b>	<b>1</b>	<b>9031,82</b>	<b>9,69</b>	<b>0,0110</b>
<b>C<sup>2</sup></b>	<b>15258,7</b>	<b>1</b>	<b>15258,70</b>	<b>16,37</b>	<b>0,0023</b>
BC	2450	1	2450	2,63	0,1360
AC	684,50	1	684,50	0,73	0,4115
Residual	14960,72	12	1246,72		

Fuente: Autor

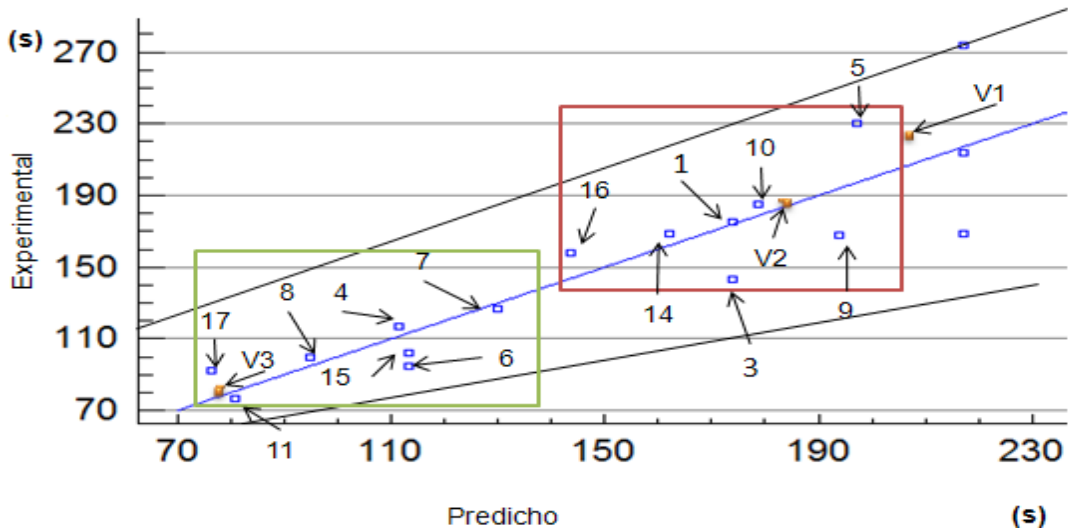
$$R^2 = 80,13\% \quad R^2_{adj} = 68,21\%$$

Por otro lado, de acuerdo con el ANOVA de este modelo, los efectos cuadráticos de los EGL y el agua junto con los efectos lineales de los EGL son especialmente significativos, resultados análogos a los obtenidos por Pfalzgraf y col. [10], quienes encontraron una variación predominante del CSFT en función de la concentración de los EGL. Del mismo modo Chupka y col. [8] reportaron la elevada influencia que tiene la concentración de agua y su posible relación con la formación de una fase  $\alpha$ -gel hidratada metaestable de los MG en vez de la fase  $\alpha$  que suelen adoptar éstos cuando cristalizan en el biodiesel. Esta fase  $\alpha$ -gel tiene menor punto de fusión que la fase  $\alpha$  y se vuelve estable en presencia de concentraciones elevadas de agua; es decir, experimenta una transformación polimórfica hacia una

fase de mayor punto de fusión y menor solubilidad en el biodiesel. Por otra parte, estos mismos autores, en una publicación posterior [9], afirman que también los MG saturados tienen consecuencias significativas sobre el tiempo de filtrado, resultados que discrepan de los reportados en el presente estudio ya que no se encontró influencia estadística de los MG sobre el CSFT. Este hallazgo, por el contrario, coincide con lo observado por Lin y col [4], quienes reportaron la baja significancia estadística de los MG sobre el tiempo de filtrado. De otro lado, a diferencia de los resultados obtenidos en el presente estudio, Chupka y col. [9] no observaron un efecto significativo de los EGL sobre el tiempo de filtrado, discrepancia que puede explicarse gracias a la patente reportada por Kass y col. [17] la cual revela que la aplicación de ultrasonido a muestras de biodiesel impide la formación de haze, técnica que utilizaron Chupka y col. [9] para la disolución de los MG y EGL en el biodiesel.

En la Figura 3 se muestra el diagrama de paridad que relaciona el valor predicho por el modelo ajustado con respecto a los resultados experimentales de los 17 ensayos realizados al igual que los tres valores de validación representados por la letra “V” que se explicaran más adelante.

**Figura 3. Diagrama de paridad del modelo ajustado para el CSFT del biodiesel de palma**



Fuente: Autor

Se observa una dispersión de los puntos lo que va de la mano con lo indicado por el estadístico  $R^2$  presentado en la Tabla 7. Igualmente, la Figura 3 ilustra los intervalos de confianza al 95% calculados a partir de la desviación estándar experimental, los cuales son de  $\pm 27,22\%$ , como dos líneas negras a lado y lado de la línea azul central. De acuerdo a esta Figura, es posible afirmar que aunque el modelo aquí propuesto permite explicar la variabilidad de los datos en tan sólo 80,13%, el ajuste realizado es apropiado puesto que todos los datos predichos se encuentran dentro de la zona delimitada por el error experimental.

En otras palabras, la poca reproducibilidad de la prueba no permite la obtención de un mejor ajuste del modelo. La Figura 3 ilustra igualmente dos grupos de pruebas demarcadas por el cuadro verde y el cuadro rojo. Las flechas señalan el valor de CSFT para las pruebas referenciadas en la Tabla 4. Se observó que existe mejor correlación de los datos para los puntos delimitados por el cuadro verde con respecto a los delimitados por el cuadro rojo; estos últimos presentan

una mayor dispersión alrededor de la línea azul. En la Tabla 9 se reporta el valor experimental junto con el valor predicho por el modelo propuesto para las mismas condiciones de ensayo (Ec.5). Igualmente se ilustra el porcentaje de desviación entre estos dos valores, para cada uno de los ensayos.

**Tabla 9. Resultados experimentales agrupados de acuerdo a su dispersión en el diagrama de paridad**

corrida	MG (ppm)	EGL (ppm)	Agua (ppm)	CSFT Experimental (S)	CSFT Predicho (s)	Desviación (%)
5	1000	30	265,42	230	189,81	16,61
1	3000	30	265,42	185	193,01	4,11
16	1000	30	973,22	158	147,81	9,92
14	3000	30	973,22	169	151,07	4,23
9	2000	36,82	619,32	168	193,77	13,3
10	3681,79	20	619,32	175	176,41	0,71
3	318,21	20	619,32	143	171,01	17,74
11	2000	3,18	619,32	77	80,72	4,66
8	1000	10	265,42	100	87,63	5,37
17	3000	10	265,42	92	90,84	1,38
4	1000	10	973,22	117	115,66	4,95
7	3000	10	973,22	127	118,87	2,20
15	2000	20	24,14	102	119,18	9,90
6	2000	20	1214,50	95	107,39	16,12

Fuente: Autor

Según la Tabla 9, los porcentajes de desviación son mayores para la mayoría de los puntos con concentraciones elevadas de EGL (sombreada de rojo) mientras que los puntos con bajas concentraciones de EGL (sombreadas de verde) presentan una desviación baja. Además, si se comparan los resultados de las corridas en las cuales exista la misma concentración de MG y agua pero donde se aumente la de EGL, en todos los casos este aumento trae implícito un aumento en el porcentaje de desviación; en consecuencia, se podría afirmar que el efecto de los EGL atañe a la reproducibilidad de la norma.

**2.4.2 Efecto de los MG, EGL y agua sobre la MDP.** Los puntos centrales (corridas 2, 12 y 13) permiten determinar la reproducibilidad del estudio

experimental. La desviación estándar obtenida para la MDP es de tan sólo 3,22ppm para una media de 76,7ppm, lo que indica un porcentaje de error de  $\pm 4,74\%$ , representado por el intervalo de confianza a un 95%. Al igual que para el CSFT, los resultados de la MDP descritos en la Tabla 5 fueron ajustados a un polinomio de segundo orden mediante una regresión lineal múltiple representada por la Ec.6. La significancia estadística de los efectos lineales, cuadráticos y los de interacción, así como la del modelo fueron determinados mediante un ANOVA, cuyos resultados se pueden observar en la Tabla 10.

$$MDP = 76,57 - 11,81A + 5,95B + 4,21C - 4,50A^2 + 4,86B^2 - 0,26C^2 + 3,25AC - 3,75BC - 0,25AB \quad (6)$$

Aunque el modelo así obtenido tenía un buen ajuste de los resultados experimentales ( $R^2 = 96,90\%$ ) y lograba relacionar estadísticamente las variables a un nivel de significancia superior al 95%, no todos los efectos incluidos en el modelo eran pertinentes debido a su elevado valor-p; por esta razón, mediante una “selección hacia atrás” (ver Tabla 11) se llegó a un polinomio que tiene en cuenta sólo aquellos factores cuyas contribuciones son relevantes.

**Tabla 10. ANOVA del modelo ajustado para la MDP del biodiesel de palma**

Fuente de variabilidad	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Estadístico de prueba $F_0$	Valor-p
Modelo	3532,95	9	382,55	224,33	0,0002
A:MG	1904,43	1	1904,43	118,05	0,0000
B:EGL	484,19	1	484,19	30,01	0,0009
C:Agua	242,47	1	242,47	15,03	0,0061
$A^2$	228,91	1	228,91	14,19	0,0070
$B^2$	266,60	1	266,60	16,53	0,0048
<b><math>C^2</math></b>	<b>0,78</b>	<b>1</b>	<b>0,78</b>	<b>0,05</b>	<b>0,8319</b>
AB	84,50	1	84,50	5,24	0,0559
AC	112,50	1	112,50	6,97	0,0334
<b>BC</b>	<b>0,50</b>	<b>1</b>	<b>0,50</b>	<b>0,03</b>	<b>0,8652</b>
Residual	112,92	7	16,13		

Fuente: Autor

$$R^2 = 96,90\% \quad R^2_{ajustado} = 92,92\%$$

A pesar de que la eliminación de los efectos de elevado valor-p de la regresión No. 1 disminuye levemente el valor del estadístico  $R^2$ , el valor del  $R^2_{ajustado}$  mejora considerablemente, de manera que la regresión 3 ofrece un modelo suficientemente ajustado y simplificado.

**Tabla 11. Determinación del modelo MDP "Selección hacia atrás"**

Regresión	Términos Excluidos	valor-p	$R^2$ (%)	$R^2$ ajustado (%)
1	0	0,0002	96,90	92,92
2	$C^2$	0,0000	96,89	93,78
3	$C^2$ y BC	<b>0,0000</b>	<b>96,87</b>	<b>94,43</b>

Fuente: Autor

Se propone, por tanto, como modelo matemático para la determinación de los efectos de los tres componentes minoritarios estudiados sobre la MDP del biodiesel de palma el polinomio mostrado en la Ec.7, el cual fue obtenido a partir de la regresión No. 3. El modelo permite explicar la variabilidad de los resultados hasta en un 96,87%. De acuerdo a los resultados del ANOVA, mostrados en la Tabla 12, asimismo relaciona estadísticamente los datos a un nivel de significancia superior al 99%.

$$MDP = 76,57 - 11,81A + 5,95B + 4,21C - 4,50A^2 + 4,86B^2 + 3,25AC - 0,25AB \quad (7)$$

**Tabla 12. ANOVA del modelo ajustado para la MDP del biodiesel de palma**

Fuente de variabilidad	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Estadístico de prueba $F_0$	Valor-p
Modelo	3531,67	7	504,52	39,76	0,0000
A:MG	1904,43	1	1904,43	150,70	0,0000
B:EGL	484,19	1	484,19	38,16	0,0002
C:Agua	242,47	1	242,47	19,11	0,0018
$A^2$	242,21	1	242,21	19,09	0,0018
$B^2$	301,52	1	301,52	23,76	0,0009
AC	84,5	1	84,5	6,66	0,0297

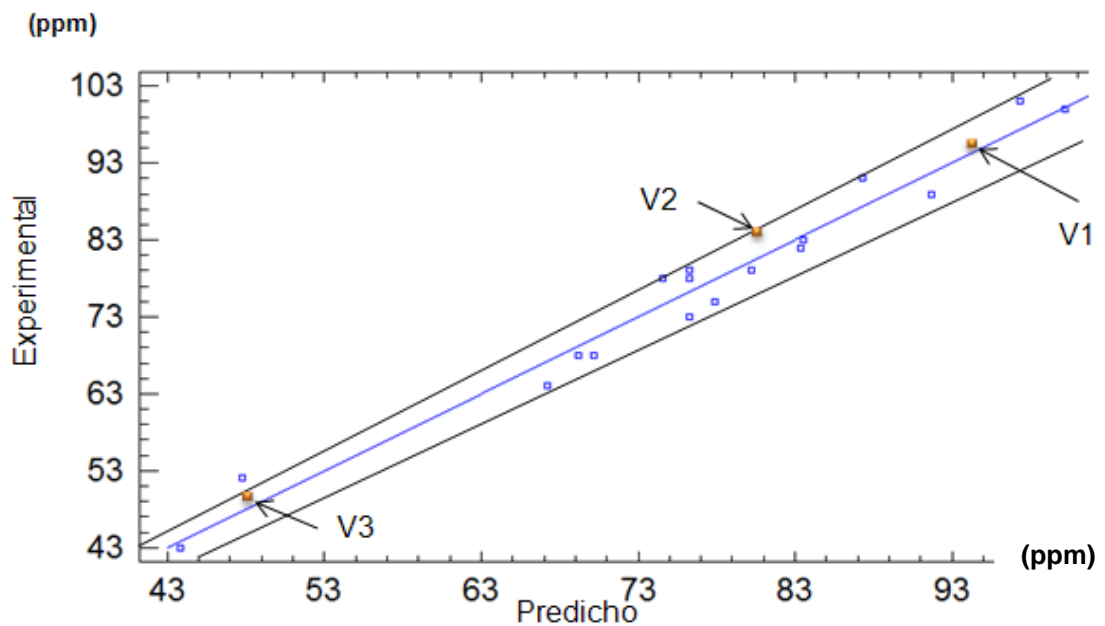
Fuente de variabilidad	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Estadístico de prueba F <sub>o</sub>	Valor-p
AB	112,5	1	112,5	8,87	0,0155
Residual	114,21	9	12,69		

Fuente: Autor

$$R^2 = 96,87\% \quad R^2_{\text{ajustado}} = 94,43\%$$

En la Figura 4 se muestra el diagrama de paridad que relaciona el valor predicho por el modelo ajustado con respecto a los resultados experimentales de las 17 corridas al igual que los tres puntos de validación representados por la letra “V” la cuales serán explicados más adelante. Se observa una pequeña dispersión uniforme de los puntos en concordancia con el valor del estadístico  $R^2$  reportado en la Tabla 10.

**Figura 4. Diagrama de paridad del modelo ajustado para la MDP del biodiesel de palma**



Fuente: Autor

De igual forma se ilustra los intervalos de confianza al 95% ( $\pm 4,74\%$ ), calculados a partir de la desviación estándar experimental, como dos líneas negras a lado y lado de la línea azul central. Se puede afirmar una vez más que el ajuste predice satisfactoriamente los valores de la MDP. El resultado también revela una buena reproducibilidad del tratamiento en todas las regiones de las concentraciones estudiadas.

Tan sólo un punto que corresponden al 5,88% de los datos, no es predicho dentro del intervalo de confianza establecido para el tratamiento.

## 2.5 VALIDACIÓN DE LOS MODELOS AJUSTADOS PARA EL CSFT Y LA MDP DEL BIODIESEL DE PALMA

Con el fin de validar los modelos obtenidos, se realizaron tres corridas adicionales. Las concentraciones de los factores de estas corridas se encuentran dentro de los niveles establecidos para el estudio, se escogieron de manera aleatoria y se relacionan en la Tabla 13.

**Tabla 13. Validación de modelos ajustados para el CSFT y la MDP**

Corrida	MG (ppm)	EGL (ppm)	Agua (ppm)	MDP(ppm) Experimental	MDP(ppm) Predicho	% Desviación
V1	1000	30	619,32	96	94,51	1,55
V2	2000	20	973,32	84	80,45	4,23
V3	3000	10	265,42	50	47,77	4,46
Corrida	MG (ppm)	EGL (ppm)	Agua (ppm)	CSFT(s) Experimental	CSFT Predicho	% Desviación
V1	1000	30	619,32	225	207	7,90
V2	2000	20	973,32	189	180	4,49
V3	3000	10	265,42	95	76	19,52

Fuente: Autor

Tal y como se observa en la Tabla 13, el porcentaje de desviación de los valores predichos con respecto a los experimentales se encuentran dentro de los porcentajes de desviación definidos para los dos tratamientos,  $\pm 4,74\%$  para la MDP y  $\pm 27,22\%$  para el CSFT, de igual forma las corridas de validación V1, V2 y V3 caen dentro de la región delimitada por los intervalos de confianza al 95% en las Figuras 3 y 4; es decir, los modelos empíricos ajustados en el presente estudio permiten predecir los valores del CSFT y la MDP a partir de la concentración de MG, EGL y agua en el dominio de las concentraciones estudiadas de manera satisfactoria.

### 3. CONCLUSIONES

El estudio del efecto de los componentes minoritarios del biodiesel de palma sobre el tiempo de filtrado y la concentración de haze permitió concluir:

Tan sólo el efecto lineal de la concentración de EGL y los efectos cuadráticos de la concentración de EGL y de agua, son estadísticamente significativos sobre el tiempo de filtrado.

El comportamiento de la reproducibilidad de la norma ASTM D7501 varía con respecto al tipo de materia prima utilizada para la obtención del biodiesel. En el caso de la palma, el uso de esta norma es ineficiente reflejado en la alta desviación (52,67s) hallada en este trabajo; a su vez, se encontró que el aumento en la concentración de EGL, además de aumentar el valor del tiempo de filtrado, disminuye la reproducibilidad de la norma.

En el estudio de formación de haze se pudo ver que el efecto lineal de la concentración de MG, EGL y agua, así como los efectos cuadráticos de la concentración de MG y EGL y sus interacciones con el agua, influyen de manera radical sobre la concentración de masa de precipitados; de igual forma se pudo constatar que la norma ASTM D7321 ofrece una buena reproducibilidad para la determinación de la concentración de haze en el biodiesel, a diferencia de la norma ASTM D7501.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Unidad de planeación Minero Energética- UPME, «Plan Energético Nacional contextos y estrategias 2006-2025,» Ministerio de Minas y Energía, Bogota D.C., 2007.
- [2] Federación Nacional de biocombustibles de Colombia Fedepalma, «Los Biocombustibles,» de *Congreso Internacional Fedepalma*, Santa Marta, 2013.
- [3] R. O. Dunn, "Effects of minor constituents on cold flow properties and performance of biodiesel," *Profess in Energy and Combution Science*, vol. 35, pp. 481-489, 2009.
- [4] H. Lin, D. M. Haagenson, D. P. Wiesenborn and S. W. Pryor, "Effect of trace contaminants on cold soak filterability of canola biodiesel," *Fuel*, vol. 90, pp. 1771-1777, 2011.
- [5] American Society of Testing and Materials ASTM, Standard test method for determination of fuel filter blocking potential of biodiesel (B100) blend stock by cold soak filtration test (CSFT) determination 7501-09b, vol. 05, West Conshohocken: Annual book of ASTM, 2009.
- [6] American Society for Testing and Materials. ASTM, Standard test method for test method for particulate contamination of biodiesel B100 blend stock biodisel esters and biodiesel blends by laboratory filtration. designation D7321-11, West Conshohocken, Pennsylvania: Annual Book of ASTM, 2011.
- [7] American Society for Testing and Materials, "Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels Method D6751-12.," in *Annual book of ASTM*, West Conshohocken, 2012.
- [8] G. M. Chupka, J. Yanowits, G. Chiu, T. Alleman and R. McCormick, "Effect of saturated monoglyceride polymorphism on low-temperature performance of biodiesel," *Energy & Fuel*, vol. 25, pp. 398-405, 2011.

- [9] G. Chupka, L. Fouts y R. McCormick, «Effect of low-level impurities on low-temperature performance properties of biodiesel,» *Energy & Environmental Science*, vol. 5, pp. 734-742, 2012.
- [10] L. Pfalzgraf, I. Lee, J. Foster y G. Poppe, «Effect of minor components in soy biodiesel on cloud point and filterability,» *Biorenewable Resources*, vol. 4, pp. 17-21, 2007.
- [11] XXXIX Congreso Nacional de Cultivadores de Palma de aceite , «Panel, Retos y perspectivas del productividad en el sector palmero colombiano,» Cali, 2010.
- [12] *Por el cual se modifican los criterios de calidad de los biocombustibles para su uso en motores diesel como componente de la mezcla con el combustible diesel de origen fósil en procesos de combustion*, 2007.
- [13] R. A. Moreau and K. M. Scott, "The Identification and Quantification of Steryl Glucosides in Precipitates from Commercial Biodiesel," *J Am Oil Chem Soc*, vol. 85, pp. 761-770, 2008.
- [14] UNE-EN, Determinación de la contaminación en destilados medios, 2008.
- [15] American Society for Testing and Materials ASTM, «Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration,» de *Annual book of ASTM standards*, West Conshohocken, 2008.
- [16] H. Gutierrez Pulido y R. De la vara salazar, Análisis y diseño de experimentos, México: McGrawHill, 2008.
- [17] M. Kass, O. Ridge, S. Lewis and R. M. Connatser , "Method for removing precipitates in a biofuel". United Stated Patent US 2011/0308933 A1, 22 Diciembre 2011.
- [18] H. Tang, S. Salley y K. Simon , «Fuel properties and precipitate formation at low temperature in soy-, cottonseed-, and poultry fat-based biodiesel blends,» *Fuel*, vol. 87, pp. 3006-3017, 2008.
- [19] V. Van Hoed, N. Zyaykina, W. De greyt , J. Maes, R. Verhé y K. D.

Demeestere, «Identification and occurrence of steryl Glucosides in Palm and soy Biodiesel,» *J am Oil chem Soc*, vol. 85, pp. 701-709, 2008.

[20] American Society for Testing and Materials, «Standard specification for biodiesel fuel blend stock (B100) for middle distillate fuels, Method D6751-12,» annual Book of ASTM standards., West conshohocken, PA ASTM international., 2012.

## BIBLIOGRAFÍA

- AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS ASTM, Standard test method for determination of fuel filter blocking potential of biodiesel (B100) blend stock by cold soak filtration test (CSFT) determination 7501-09b, vol. 05, West Conshohocken: Annual book of ASTM, 2009.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM, Standard test method for test method for particulate contamination of biodiesel B100 blend stock biodiesel esters and biodiesel blends by laboratory filtration. designation D7321-11, West Conshohocken, Pennsylvania: Annual Book of ASTM, 2011.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, «Standard specification for biodiesel fuel blend stock (B100) for middle distillate fuels, Method D6751-12,» annual Book of ASTM standards., West conshohocken, PA ASTM international., 2012.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, "Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels Method D6751-12.," in Annual book of ASTM, West Conshohocken, 2012.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS ASTM, «Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration,» de Annual book of ASTM standars, West Conshohocken, 2008.
- FEDERACIÓN NACIONAL DE BIOCOMBUSTIBLES DE COLOMBIA FEDEPALMA, «Los Biocombustibles,» de Congreso Internacional Fedepalma, Santa Marta, 2013.

- G. CHUPKA, L. FOUTS Y R. MCCORMICK, «Effect of low-level impurities on low-temperature performance properties of biodiesel,» Energy & Environmental Science, vol. 5, pp. 734-742, 2012.
- G. M. CHUPKA, J. YANOWITS, G. CHIU, T. ALLEMAN AND R. McCormick, "Effect of saturated monoglyceride polymorphism on low-temperature performance of biodiesel," Energy & Fuel, vol. 25, pp. 398-405, 2011.
- H. GUTIERREZ PULIDO Y R. DE LA VARA SALAZAR, Análisis y diseño de experimentos, México: McGrawHill, 2008.
- H. LIN, D. M. HAAGENSON, D. P. WIESENBORN AND S. W. Pryor, "Effect of trace contaminants on cold soak filterability of canola biodiesel," Fuel, vol. 90, pp. 1771-1777, 2011.
- H. TANG, S. SALLEY Y K. SIMON , «Fuel properties and precipitate formation at low temperature in soy-, cottonseed-, and poultry fat-based biodiesel blends,» Fuel, vol. 87, pp. 3006-3017, 2008.
- L. PFALZGRAF, I. LEE, J. FOSTER Y G. Poppe, «Effect of minor components in soy biodiesel on cloud point and filterability,» Biorenewable Resources, vol. 4, pp. 17-21, 2007.
- M. KASS, O. RIDGE, S. LEWIS AND R. M. Connatser , "Method for removing precipitates in a biofuel". United States Patent US 2011/0308933 A1, 22 Diciembre 2011.
- Por el cual se modifican los criterios de calidad de los biocombustibles para su uso en motores diesel como componente de la mezcla con el combustible diesel de origen fósil en procesos de combustión, 2007.

- R. A. MOREAU AND K. M. Scott, "The Identification and Quantification of Steryl Glucosides in Precipitates from Commercial Biodiesel," J Am Oil Chem Soc, vol. 85, pp. 761-770, 2008.
- R. O. DUNN, "Effects of minor constituents on cold flow properties and performance of biodiesel," Profess in Energy and Combution Science, vol. 35, pp. 481-489, 2009.
- UNE-EN, Determinación de la contaminación en destilados medios, 2008.
- UNIDAD DE PLANEACIÓN MINERO ENERGÉTICA- UPME, «Plan Energético Nacional contextos y estrategias 2006-2025,» Ministerio de Minas y Energía, Bogotá D.C., 2007.
- V. VAN HOED, N. ZYAYKINA, W. DE GREYT , J. MAES, R. VERHÉ Y K. D. Demeestere, «Identification and occurence of steryl Glucosides in Palm and soy Biodiesel,» J am Oil chem Soc, vol. 85, pp. 701-709, 2008.
- XXXIX Congreso Nacional de Cultivadores de Palma de aceite , «Panel, Retos y perspectivas del productividad en el sector palmero colombiano,» Cali, 2010.