

**DESARROLLO DE UN SISTEMA MEDIANTE TURBIDIMETRÍA PARA LA  
EVALUACIÓN DE FORMACIÓN DE HAZE A DIFERENTES TEMPERATURAS**

**CAMILA ANDREA PEDRAZA PARRA**

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

**2014**

**DESARROLLO DE UN SISTEMA MEDIANTE TURBIDIMETRÍA PARA LA  
EVALUACIÓN DE FORMACIÓN DE HAZE A DIFERENTES TEMPERATURAS**

**CAMILA ANDREA PEDRAZA PARRA**

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

**Director**

**Maria Paola Maradei García, Ingeniera química, PhD.**

**Codirector**

**Liliana Cristina Mendoza Flórez, Ingeniera química.**

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

**2014**

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN	11
1. METODOLOGÍA	20
1.1 ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO	20
1.2 DISEÑO Y MONTAJE DE LA UNIDAD PILOTO	21
1.2.1 Pruebas preliminares.	21
1.2.1.1 Agitación del sistema.	21
1.2.1.2 Ubicación de la sonda de turbidimetría	22
1.2.2 Unidad piloto	23
1.3 PUESTA EN MARCHA DE LA UNIDAD PILOTO	25
1.3.1 Destilación de biodiesel	25
1.3.2 Curva de calibración	26
1.3.3 Efecto de la temperatura en la curva de calibración	27
1.4 VALIDACIÓN DEL SISTEMA	27
2. ANÁLISIS Y RESULTADOS	29
2.1 PRELIMINARES	29
2.1.1 Agitación del sistema	29
2.1.2. Ubicación de la sonda de turbidimetría	31
2.2 CURVA DE CALIBRACIÓN	32
2.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA SEÑAL DE TURBIDEZ	34
2.4 VALIDACIÓN	37
3. CONCLUSIONES	39
BIBLIOGRAFÍA	40
ANEXOS	44

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Analogía entre los fenómenos de reflexión y transmisión y la dispersión en una partícula (Bohren et al., 2004).	17
Figura 2. Metodología desarrollada	20
Figura 3. Montaje propuesto por Zhu et al. (2003).	21
Figura 4. Sistemas de inyección de nitrógeno ensayados: a) manguera de 3,5cm y b) manguera de 7,0cm con agujeros ubicados hacia abajo.	22
Figura 5. Esquema de la ubicación de la sonda de turbidimetría según la altura: a) Altura mínima y b) Sonda sumergida 1cm.	23
Figura 6. Montaje de la unidad de seguimiento por turbidimetría	24
Figura 7. Montaje para la destilación de biodiesel	25
Figura 8. Sistema de filtración de biodiesel (Norma ASTM D7321).	28
Figura 9. Variación de la turbidez en función de la concentración de material particulado para diferentes velocidades de agitación mecánica a 475 y 560 rpm.	31
Figura 10. Variación de la turbidez en función de la concentración de material particulado para diferentes alturas de la sonda.	32
Figura 11. Curva de calibración para la determinación de la variación de la turbidez en función de la concentración de haze.	33

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del biodiesel de palma y establecidas por las normas ASTM D6751 Y EN 14214 (Kim <i>et al.</i> , 2012).	13
Tabla 2. Turbidez registrada a 25, 35 y 45°C con diferentes cantidades de silicagel.	34
Tabla 3. ANOVA y prueba F de los datos de turbidez a diferentes temperaturas con cantidades determinadas de silicagel.	36
Tabla 4. Análisis estadístico para las pruebas realizadas a diferentes temperaturas.	36
Tabla 5. Análisis comparativo entre la determinación del material particulado según la norma D7321 y la curva de calibración obtenida en este estudio.	37

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
ANEXO A. Detalles de diseño de la tapa del reactor	44
ANEXO B. Descripción método LSD	46
ANEXO C. Datos de la curva de calibración	49
ANEXO D. Registro de turbidez de lotes de biodiesel	52
ANEXO E Especificaciones de la sonda de turbidimetría	53

## RESUMEN

**TÍTULO:** DESARROLLO DE UN SISTEMA MEDIANTE TURBIDIMETRÍA PARA LA EVALUACIÓN DE FORMACIÓN DE HAZE A DIFERENTES TEMPERATURAS\*

**AUTOR:** CAMILA ANDREA PEDRAZA PARRA\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Biodiesel, precipitados, *haze*, turbidimetría, sedimentación

### DESCRIPCIÓN:

La presencia de precipitados insolubles (*haze*) en el biodiesel de aceite de palma ocasiona el taponamiento de filtros e inyectores en motores, por tal razón, es necesario indagar sobre métodos para su cuantificación. La turbidimetría puede ser utilizada para determinar la concentración de *haze*, puesto que, el análisis turbidimétrico mide la disminución de la intensidad de los rayos incidentes causada por la dispersión de partículas presentes. Por lo tanto, la variación de la señal de turbidimetría puede ser asociada a una variación en la concentración de material particulado suspendidos en un líquido.

En este trabajo se desarrolla una unidad piloto para cuantificar el *haze* en el biodiesel usando turbidimetría. Se encontraron las mejores condiciones de agitación y altura de la sonda para medir la concentración de precipitados de manera reproducible, sin alteraciones en la señal por presencia de vortex y/o burbujas dentro de la matriz. En esas condiciones, se construyó una curva de calibración para relacionar la señal de turbidez con la concentración de *haze* (0 – 170 mg/L). La curva fue probada a diferentes temperaturas y por análisis estadístico se encontró que la señal de turbidez no es afectada con esta variable.

Para la validación del sistema se aplicaron las pruebas D7501 y D7321 a dos lotes de biodiesel comercial provenientes de Ecoflores y conteniendo respectivamente, 157,7 y 104,3 mg/L. Se encontró que la cantidad de *haze* predicha por la curva de calibración es inferior al obtenido por la norma D7321, siendo la diferencia entre ellas más importante para mayores concentraciones de *haze*. La subestimación de la concentración de material particulado obtenida por turbidimetría se explica por la existencia de problemas de sedimentación en el sistema, los cuales son más importantes cuando la concentración de material particulado es superior a 100mg/L.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería química. Director: Maria Paola Maradei García, Ph.D; Codirector: Liliana Cristina Mendoza Flórez, ingeniera química.

## ABSTRACT

**TITLE:** DEVELOPMENT OF A SYSTEM BY TURBIDIMETRY TO MONITORING *HAZE* IN PALM BIODIESEL TO DIFFERENT TEMPERATURE\*

**AUTHOR:** CAMILA ANDREA PEDRAZA PARRA\*\*

**KEY WORDS:** Biodiesel, turbidimetry, *haze*, sedimentation.

### DESCRIPTION:

The insoluble precipitates (*haze*) in palm oil biodiesel cause the plugging of filters and injectors in motors; therefore, it is necessary to inquire methods for *haze* quantification. Turbidimetry can be used to determinate *haze* concentration because turbidimetric analysis measures the diminution of intensity of incident rays, caused by the dispersion of present particles. Thus, variation in the turbidimetric signal can be associated with a variation in the concentration of particulate material suspended in a liquid.

In this job a system is developed to quantify the *haze* in the biodiesel using turbidimetry. . The best conditions for mixing and high of the turbidimetry probe were found to measure the concentration of precipitated reproducibly. Inside of the organic matrix was no presence of vortex and/or bubbles that affect turbidity signal. A calibration curve was constructed under these conditions, the turbidity signal was related to *haze* concentration (0-170 mg / L). The curve was tested at different temperatures and a statistical analysis found that the turbidity signal is not affected by this variable.

To validate the system were applied the D7501 and D7321 tests to two lots of commercial biodiesel. The biodiesel from Ecoflores. The *haze* was found 157.7 and 104.3 mg / L, respectively. It was found that predicted quantity of *haze* using the adjusted model to the equation of the calibration curve is lower than the obtained by the D7321 test, being more significant the difference at higher concentrations of particulate material. The underestimation of the concentration of precipitates obtained by turbidimetry could mean the existence of sedimentation problems in the system, which are more important when particulate material is over 100mg/L.

---

\* Project of grade

\*\* Physicochemical engineering faculty, School engineering chemical, Director: Maria Paola Maradei García, Ph.D; Codirector: Liliana Cristina Mendoza Flórez, ingeniera química.

## INTRODUCCIÓN

Actualmente, la sociedad afronta una grave crisis ambiental que ha traído como consecuencia el calentamiento global; este fenómeno climático es causado por la emisión de gases de efecto invernadero debida, en gran parte, al uso intensivo de combustibles fósiles. Para contrarrestar esta situación se ha impulsado la búsqueda de alternativas energéticas, como la producción de combustibles de origen renovable.

El biodiesel se ha impuesto como fuente de energía sustituta al diesel, reemplazando su uso en motores de combustión interna (Ong *et al.*, 2011) y aportando ventajas frente al diesel por su baja toxicidad, su elevado valor del *flash point* (no inflamable), su biodegradabilidad, su bajo contenido de sulfuros y una menor cantidad de sustancias contaminantes emitidas (compuestos aromáticos, CO y material particulado) (DUNN, 2009). Estas ventajas han hecho que el biodiesel se haya impuesto en el mercado mundial frente al uso de combustibles de origen no renovable, provocando un aumento de su producción de 342865 barriles en el año 2001 a 1897202 barriles en 2011 (INDEPENDENT STATISTICS & Analysis US. Energy Information Administration., 2012).

El biodiesel es un biocombustible obtenido por un proceso de transesterificación a partir de lípidos de origen animal o vegetal, los cuales reaccionan con un alcohol de cadena corta, en presencia de un catalizador, produciendo una mezcla de metilésteres de ácidos grasos (biodiesel o FAME, por sus siglas en inglés) American Society for Testing and Materials (ASTM D6751, 2012).

A partir de 2004, Colombia se vincula a la producción de biocombustibles mediante la ley 939 que estimula la producción y comercialización de

biocombustibles para el uso en motores diesel. Adicionalmente, el 31 de marzo de 2008 se aprueba el documento CONPES 3510, el cual capitula los lineamientos para la promoción de la producción sostenible de biocombustibles (MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA, 2008). Con las políticas establecidas en el país y el aumento de demanda de biodiesel en el mercado nacional e internacional, la industria de biocombustibles ha orientado su producción usando como materia prima el aceite extraído de palma africana que ha demostrado técnicamente tener un rendimiento de aceite más alto por área sembrada con respecto a otro tipo de oleaginosa (MESA Dishington, 2010). Como resultado, en el año 2012 se alcanzó una producción de aproximadamente 490 kton de biodiesel de aceite de palma según estadísticas de la Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia (FEDEBIOCOMBUSTIBLES, 2013).

El biodiesel puede ser utilizado puro (B100) o mezclado con diesel (BXX, dónde XX designa el porcentaje en volumen de biodiesel en el diesel según la norma (ASTM D6751, 2012)). El B100 debe cumplir las especificaciones establecidas por la ASTM D6751 o la EN14214 (Tabla 1) para garantizar su óptimo desempeño. Sin embargo, la satisfacción de dichos estándares de calidad se dificulta debido a las propiedades y composición del biodiesel, además del tiempo y las condiciones de almacenamiento (presión y temperatura). Como se muestra en la Tabla 1, el biodiesel de palma tiene un punto de nube relativamente alto, esto permite que la formación de sólidos se vea favorecida en ciudades o ambientes con temperaturas alrededor de los 15°C.

La naturaleza de los compuestos minoritarios y agentes contaminantes que se forman en el biodiesel difiere de la materia prima utilizada y del proceso de transesterificación y refinación en su producción. Los compuestos minoritarios son componentes que naturalmente se encuentran en el aceite, mientras que los agentes contaminantes se presentan durante el proceso de producción del biodiesel, ya sea como consecuencia de la transformación incompleta del aceite

en biodiesel o debido a reacciones alternas. Dentro de los compuestos minoritarios se hallan tocoferoles, fosfolípidos, esteril glucósidos (EG), clorofila, vitaminas solubles en grasa y algunos hidrocarburos (Dunn, 2009; Moser, 2009). Por otro lado, los agentes contaminantes más comunes son agua, monoglicéridos (MG), ácidos grasos libres, diglicéridos, triglicéridos, glicerol, alcohol, sales de sodio o de potasio y material insaponificable (Moser, 2009; Dunn, 2012).

**Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del biodiesel de palma y establecidas por las normas ASTM D6751 Y EN 14214 (Kim *et al.*, 2012).**

<b>Propiedades</b>	<b>Unidades</b>	<b>Biodiesel de palma</b>	<b>ASTM D6751</b>	<b>EN 14214</b>
<b>Densidad a 15°C</b>	kg/m <sup>3</sup>	879,3	860 - 900	860 - 900
<b>Número de cetano</b>	-	52	47 mín.	51 mín.
<b>Viscosidad a 40°C</b>	mm <sup>2</sup> /s	4,9	1,9 – 6,0	3,5 – 5,0
<b>Flash point</b>	°C	181	130 mín.	120 mín.
<b>Punto de nube</b>	°C	15	-3 a 12	-
<b>Punto de congelación</b>	°C	14	-15 a 10	-
<b>Poder calorífico</b>	kJ/kg	39,84	-	-
<b>Destilación a 90%</b>	°C	335	360 máx.	-
<b>Contenido de agua</b>	wt%	0,03	0,030 máx.	0,050 máx.
<b>Contenido de cenizas</b>	wt%	0,0066	0,020 máx.	0,030 máx.
<b>Carbón residual</b>	wt%	0,07	0,05 máx.	-
<b>Acidez</b>	mgKOH/g	0,33	0,8 máx.	0,5 máx.
<b>Contenido de azufre</b>	mg/kg	1,1	10 máx.	10 máx.
<b>Contenido de FAME</b>	%	95 - 98	-	96,5 mín.
<b>Glicerina total</b>	wt %	0,15 – 0,28	0,24	0,25
<b>Glicerina libre</b>	wt %	0,007	0,02 máx.	0,02 máx.
<b>Monoglicéridos</b>	wt %	0,45	-	0,8 máx.
<b>Diglicéridos</b>	wt %	0,03 – 0,51	-	0,2 máx.
<b>Triglicéridos</b>	wt %	0,04	-	0,2 máx.
<b>Fósforo</b>	mg/kg	0,19	10 máx.	10 máx.
<b>Contaminantes totales</b>	mg/kg	8,9	-	24 máx.

Investigaciones realizadas han encontrado que los precipitados formados en biodiesel de palma se componen principalmente de mezclas de MG (Tang *et al.*, 2008; Chupka *et al.*, 2012), mientras que Bondioli *et al.* (2008) hallaron una mezcla de EG en los precipitados. Estos últimos, se siguen observando incluso después de calentar el biodiesel hasta los 40°C y estar almacenados durante meses.

La presencia de agentes contaminantes como monoglicéridos saturados y compuestos minoritarios como los EG hace que el punto de nube se eleve significativamente y la formación de precipitados se facilite. La combinación de dichos precipitados insolubles en el biodiesel se denomina *haze*. El *haze* es responsable del taponamiento de filtros e inyectores en motores, por tal razón es necesario su detección y posterior eliminación.

En respuesta a la identificación de la presencia de *haze* en el biodiesel se han establecido diferentes métodos de prueba para la cuantificación de estos agregados (ASTM D7321, 2011) y la medición del potencial de obstrucción de filtros del biodiesel (ASTM D7501, 2012). Sin embargo, la viabilidad del método propuesto por la norma ASTM D7501 (llamado *Cold Soak Filtration Test* o CSFT, por sus siglas en inglés) es limitada debida principalmente a problemas de reproducibilidad; la desviación estándar puede alcanzar alrededor de 30%p, a concentraciones de 70ppm de *haze* (Ortiz C., 2013, Pfalzgraf *et al.*, 2007). A lo anterior se suma que el tiempo de filtrado limitante para el uso del biodiesel como combustible fue establecido empíricamente (DUNN, 2009) y sin tener en cuenta el tipo de materia prima utilizada en la fabricación de éste (según la norma el tiempo de filtración no debe ser mayor de 360s).

Chupka *et al.* (2012) estudiaron la influencia de agentes contaminantes en las propiedades del biodiesel de canola y soya encontrando que la presencia de MG afecta significativamente las propiedades a bajas temperaturas, según su concentración en el biodiesel. Altas concentraciones de MG causan la falla de la

prueba de enfriamiento y filtrado (CSFT) (ASTM D7501, 2012) haciendo que el tiempo de filtrado exceda el tiempo límite propuesto en la prueba.

Kim *et al.* (2012) estimaron un 49,16%p de ácidos grasos insaturados en biodiesel de palma, que comparado con biodiesel de soya, canola, jatropha, colza, semilla de algodón y residuo de aceite de cocina, tuvo la mayor temperatura para la prueba de obstrucción de filtro. Además, evaluaron el comportamiento de biodiesel de las diferentes fuentes y en mezclas de diferentes proporciones encontrando que mezclas de biodiesel de palma (B10 y B20) obstruyen los filtros de los motores a -20 y -16 °C.

En su investigación, Lin *et al.* (2011) evaluaron el impacto de los MG saturados en la formación de precipitados en el biodiesel de canola. Asimismo, indagaron la influencia de los jabones, la glicerina y los MG en la prueba de enfriamiento y filtrado, encontraron que con una concentración de MG saturados por encima de 0,26%p, aumenta el tiempo de filtrado y disminuye la reproducibilidad de la prueba.

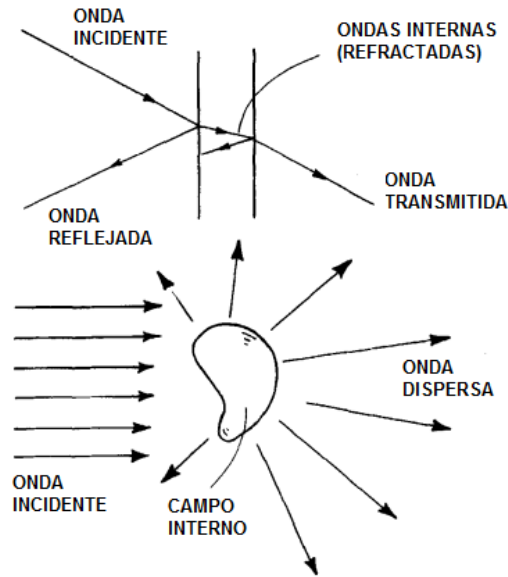
Selvidge *et al.* (2007) encontraron que por encima de 0,45%p de MG, el biodiesel de soja falla la prueba de enfriamiento y filtrado. Tras el almacenamiento a bajas temperaturas y después de una evaluación de los sólidos floculantes aislados en el biodiesel, hallaron una concentración hasta cien veces mayor de MG saturados (monopalmitina y monoestearina) en el biodiesel en su forma líquida. Mientras que, Pfalzgraf *et al.* (2007) señalaron el aumento del punto de nube del biodiesel de soja al aumentar la concentración de MG, jabón y agua en el biodiesel.

El conteo y la predicción de dicho material suspendido pueden realizarse mediante la técnica de análisis gravimétrico. Ésta consiste en la separación física de la fase líquida y la fase sólida. Sin embargo, aplicar esta metodología requiere de mucho tiempo y trabajo (PARSONS, 1963).

Por otra parte, dado que los componentes del *haze* se encuentran en concentraciones de ppm, su detección y cuantificación se dificulta, haciendo necesaria la indagación de métodos alternativos para su seguimiento. Los métodos ópticos, como la turbidimetría, se caracterizan por no destruir la muestra, ser poco invasivos, fáciles de instalar y arrojar resultados rápidos y confiables (Rabesiaka *et al.*, 2011).

En este trabajo se propone usar el análisis turbidimétrico como método experimental para predecir la formación y cuantificar dicho contaminante en el biodiesel de aceite de palma. La turbidimetría puede ser utilizada para medir el *haze* del biodiesel, ya que la presencia de sólidos sin disolver cambia las propiedades ópticas del medio en el que se encuentran. Cuando un haz de rayos luminosos incide paralelamente sobre una partícula se produce la atenuación de éstos como consecuencia de la dispersión. Este fenómeno no está relacionado con la pérdida de la intensidad de radiación, sino con el cambio en la dirección de propagación. Las partículas suspendidas absorben, reflejan y transmiten la luz del medio (Ver Figura 1) (BAZI, 2011). La suma de la energía absorbida por las partículas, la difusión de la luz reflejada por las partículas y la transmisión debe coincidir con la intensidad del rayo incidente (Bohren *et al.*, 2004).

**Figura 1. Analogía entre los fenómenos de reflexión y transmisión y la dispersión en una partícula (Bohren et al., 2004).**



El análisis turbidimétrico mide la disminución de la intensidad de los rayos incidentes debido a la dispersión causada por las partículas (Morais *et al.*, 2005) de modo que depende de la cantidad de partículas suspendidas, de su tamaño y de su forma, así como de los índices de refracción tanto de las partículas como del medio. Es decir, cuando un rayo de intensidad  $I_0$  atraviesa un medio de longitud  $L$  y transmite posteriormente un rayo de intensidad  $I_L$ , la extinción de la intensidad de la luz en la suspensión, se describe por la expresión:

$$\tau_\lambda = L^{-1} \log \frac{I_0}{I_L}$$

Dónde  $\tau_\lambda$  representa la medida de la turbidez del medio.

Con frecuencia, la turbidez mantiene una relación lineal respecto a la concentración de partículas. Siendo posible aplicar la ley de Beer-Lambert:

$$S = kLC$$

Dónde S: Absorbancia

k: coeficiente de extinción

C: concentración de partículas

Estudios anteriores han utilizado la turbidimetría para la determinación de la distribución del tamaño de partículas en suspensiones (Raphael *et al.*, 1996), para el seguimiento de la cristalización de soluciones (BAZI, 2011), también en la determinación de la curva de saturación, la solubilidad y nucleación primaria de soluciones (Rabesiaka *et al.*, 2011).

Schorsch *et al.* (1999) estudiaron la interacción entre los componentes de un sistema ternario conteniendo proteína de leche, goma de algarrobo y sucrosa; sistema que se comporta como una emulsión de agua. La turbidimetría sirvió como herramienta para la detección de la formación de fases en el sistema debido a la incompatibilidad entre sus componentes.

La turbidimetría también ha sido empleada como mecanismo para la estimación de la concentración de sólidos suspendidos (Pavanelli *et al.*, 2005) debido a que el material particulado suspendido y el tamaño de partícula son parámetros de control importantes en el transporte de corrientes y en el almacenamiento. El método turbidimétrico mostró resultados con baja desviación y alta repetibilidad.

Zohrehvand *et al.* (2005) usaron la turbidimetría para lograr la caracterización de cristales formados en dispersiones de polímeros, tanto en sistemas abiertos, como cerrados, confirmando resultados encontrados por otros métodos (reometría y microscopía).

Mediante la medida de turbidez también ha sido posible la construcción del diagrama de fases en mezclas de polímeros y la determinación del punto nube. Esto último, midiendo la temperatura a la cual la desviación de luz captada por el turbidímetro disminuye considerablemente (Friedrich *et al.*, 1996).

Adicionalmente, se ha utilizado la turbidimetría para estudiar sobre la fragmentación de cristales en diferentes soluciones en un reactor agitado. El registro continuo del espectro de turbidez permitió la determinación del mecanismo de fragmentación (Crawley *et al.*, 1996).

Teniendo en cuenta las ventajas ofrecidas por la turbidimetría y de acuerdo a la problemática existente con la presencia de *haze* en el biodiesel de aceite de palma, este trabajo tiene como objetivo desarrollar una unidad piloto a escala laboratorio para análisis y cuantificación de la formación de *haze* usando la metodología de turbidimetría. La validación de una herramienta para la cuantificación de sólidos suspendidos sería de gran utilidad para el control de calidad del biodiesel de palma.

# 1. METODOLOGÍA

Figura 2. Metodología desarrollada

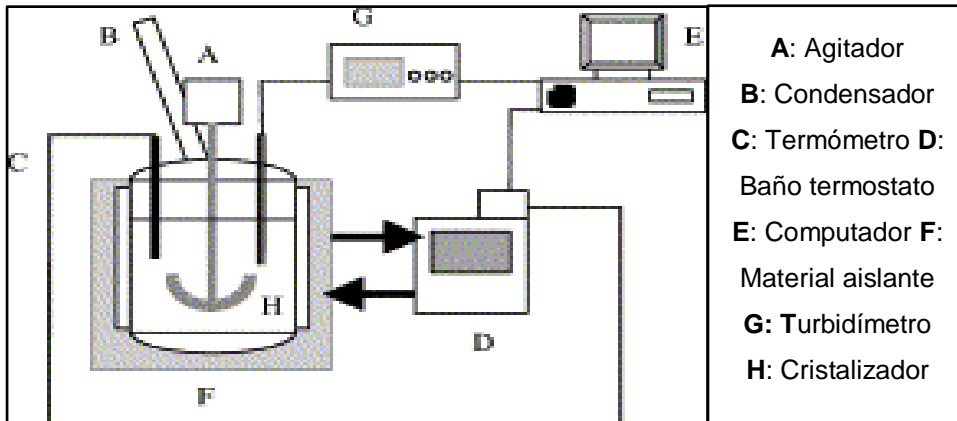


La Figura 2 muestra en resumen las etapas desarrolladas para la ejecución de este trabajo.

## 1.1 ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO

Para el diseño de la unidad utilizada en el experimento se tuvieron en cuenta modelos previamente implementados por Crawley *et al.*, (1996) y Zhu *et al.* (2003) (Figura 3), acoplado el sistema a las condiciones bajo las cuales se aplica la norma ASTM D7501 y las características físicas y operacionales de la sonda de turbidimetría y del baño termostático utilizado.

**Figura 3. Montaje propuesto por Zhu *et al.* (2003).**



## 1.2 DISEÑO Y MONTAJE DE LA UNIDAD PILOTO

**1.2.1 Pruebas preliminares.** Con el objetivo de encontrar las características más adecuadas para llevar a cabo el experimento se evaluaron diferentes condiciones de agitación del sistema y la ubicación de la sonda de turbidimetría.

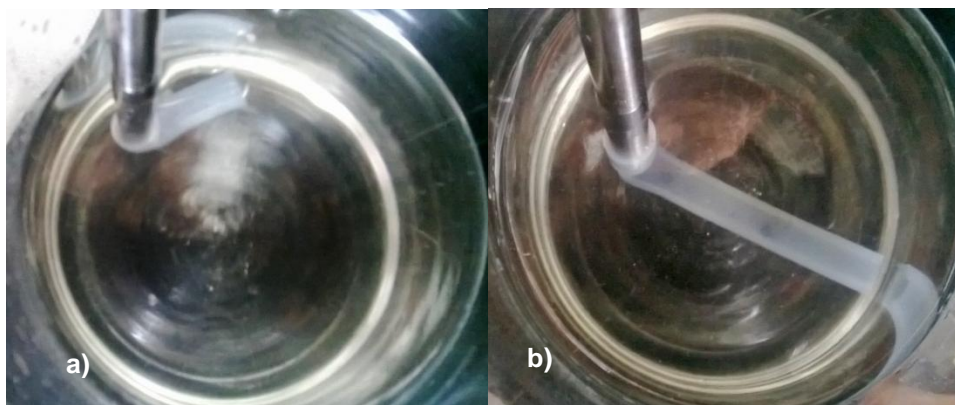
**1.2.1.1 Agitación del sistema.** Para evitar la sedimentación de los sólidos en el sistema y garantizar una mezcla homogénea, se evaluaron tres tipos de agitación: agitación magnética, por inyección de nitrógeno y agitación mecánica, todos en un sistema de agua y arena como material particulado.

Para la agitación magnética se probaron dos tipos de agitadores, uno de 2,5cm y otro de 3cm de largo, cada uno en los niveles de velocidad (1,5 y 2,0), en una plancha de calentamiento marca IKA C-MAGHS7. Estos niveles de mezcla fueron escogidos debido a que no se formaba vórtice en el momento de la agitación.

Al inyectar  $N_2$  se ensayaron dos velocidades de flujo del gas, 0,1 y 0,04 L/min. Al final del tubo de inyección de  $N_2$  en la tapa del reactor se adaptaron secciones de manguera siliconada de diferente longitud, una de 3,5cm y en otra ocasión, una de

7,0cm (Ver Figura 4). A la manguera de 7,0cm se le realizaron una serie de orificios a una distancia de 2cm entre cada uno, ubicando los orificios en dirección a la base del reactor como se realiza en los sistemas de aireación. Esto con el fin de hacer que el gas circulara desde diferentes lugares y así evitar la sedimentación.

**Figura 4. Sistemas de inyección de nitrógeno ensayados: a) manguera de 3,5cm y b) manguera de 7,0cm con agujeros ubicados hacia abajo.**

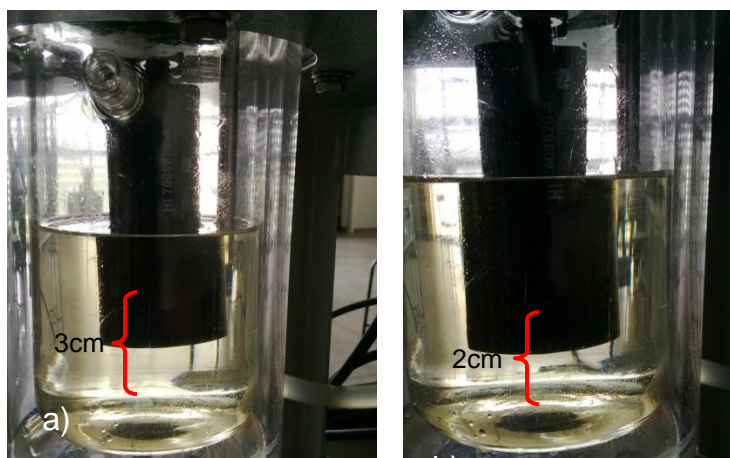


En cuanto a la mezcla mecánica, utilizando un agitador de paletas, marca IKA LABORTECHNIK RW20.n y una pala con hélices curvas de 3,5cm de largo dispuestas en cruz, se probaron dos niveles de velocidad, 475 y 560rpm. La pala se ubicó a aproximadamente 1cm de la base del reactor. Estas velocidades se escogieron buscando que la agitación no interviniera con la formación de sólidos, ya que si se usa una agitación superior a 560rpm las medidas de turbidez serían perturbadas constantemente, pues se observa la formación de vórtice y burbujas que interfieren con la señal del turbidímetro.

**1.2.1.2 Ubicación de la sonda de turbidimetría** Al realizar algunos registros de turbidez de un sistema de agua con diferentes tipos de material particulado como arena y silicagel 60 (0,063 – 0,200mm, marca MERCK) se observó que la turbidez medida variaba si la sonda se ubicaba a diferentes alturas en el reactor. Para

seleccionar la altura adecuada para la medición se tuvieron en cuenta dos niveles (Figura 5); el primero denominado como la mínima a 3cm del fondo del reactor, puesto que era la altura mínima necesaria para que el sensor quedara completamente sumergido en el agua. La otra altura ensayada fue a 1cm por debajo de la mínima (a 2cm del fondo del reactor).

**Figura 5. Esquema de la ubicación de la sonda de turbidimetría según la altura: a) Altura mínima y b) Sonda sumergida 1cm.**



**1.2.2 Unidad piloto** La unidad implementada (Ver Figura 6) consta de un reactor de vidrio de base redonda, con un diámetro de 80mm, altura 140mm y con capacidad de 670ml. La base redonda favorece la agitación y asegura la homogeneidad de la suspensión.

El reactor posee una chaqueta de calentamiento, también de vidrio de 104mm de diámetro y 170mm de altura. La chaqueta de calentamiento permite el control de temperatura, utilizando un baño termostataado marca LAUDA ref. LCK 4907, con una mezcla etilenglicol-agua (50:50) como fluido refrigerante.

El reactor se encuentra suspendido en una base de acero inoxidable de alto por ancho; 260x290mm. Además posee una tapa de acero inoxidable con un espacio

céntrico circular, para la ubicación de la sonda de turbidimetría. Asimismo, la tapa tiene dos orificios de 11mm de diámetro cada uno (los detalles del diseño de la tapa se especifican en el Anexo A).

A través de uno de los orificios ingresa nitrógeno al reactor usando una extensión cilíndrica que llega a 12,5mm de la base del reactor. Este sistema tiene como función asegurarse de que el gas inyectado burbujee en la suspensión y así garantizar una atmósfera inerte durante la operación de acuerdo con la norma ASTM D7501. El otro orificio se utiliza para adaptar el sistema de agitación. Éste consta de un agitador mecánico de acero inoxidable con hélice en cruz de 3,5cm de largo que funciona a 560rpm.

**Figura 6. Montaje de la unidad de seguimiento por turbidimetría**



El monitoreo de la formación de *haze* se realiza utilizando una sonda con sensor de turbidimetría modelo HI-7639829 marca HANNA. El sensor funciona con un sistema de espejos y posee una precisión de  $\pm 0,3\text{FNU}$ . (Ver ANEXO E para especificaciones de la sonda de turbidimetría)

El reactor se encuentra aislado lumínicamente utilizando un textil negro que lo cubre, asegurando que la radiación dispersa por las paredes y la luz externa no interfiera con las medidas de turbidez.

### 1.3 PUESTA EN MARCHA DE LA UNIDAD PILOTO

Para la puesta en marcha se trabajó con biodiesel obtenido de Ecodiesel Colombia S.A.

**1.3.1 Destilación de biodiesel** La destilación del biodiesel fue realizada usando el montaje mostrado en la Figura 7, para garantizar la hermeticidad del montaje se utilizó silicona de vacío y teflón en las uniones. La cantidad necesaria de biodiesel destilado para las pruebas de turbidimetría fue alcanzada realizando varias destilaciones, para cada una de ellas se utilizaron 100ml de biodiesel en el sistema de destilación junto con esferas de vidrio, las cuales permiten una ebullición más uniforme. La destilación fue realizada a una presión de vacío de 85kPa y una temperatura de vapores de 228°C, logrando la destilación del 90% del biodiesel presente en el balón.

**Figura 7. Montaje para la destilación de biodiesel**



**1.3.2 Curva de calibración** Inicialmente, el reactor se cargó con 300ml de biodiesel de palma destilado para después realizar su cierre de manera adecuada. Posteriormente, se encendió el baño termostataado para mantener una temperatura de 25°C, cuidando que las mangueras estén debidamente conectadas a la entrada y salida de la chaqueta de enfriamiento. Con el biodiesel destilado dentro del reactor y sin adicionar *haze*, se activó el sensor de turbidimetría y se registró el valor de la turbidez cada 30 segundos durante 15 minutos (valor inicial).

Pasado este tiempo se agregó una cantidad determinada y debidamente pesada, de *haze*, el cual fue cargado mediante apertura del reactor y posterior cierre, como se indicó anteriormente. Este procedimiento se realizó consecutivamente hasta alcanzar una concentración de 170mg/L en el reactor. Estas concentraciones se eligieron de acuerdo con los resultados obtenidos por *Ortiz, 2013* para material particulado en el biodiesel de palma.

Después de cada etapa de carga, el turbidímetro fue puesto en marcha cada 30 segundos durante 15 minutos, registrando un valor de turbidez para cada concentración de *haze* analizada.

Los sólidos se mantuvieron en suspensión mediante agitación mecánica constante. Durante el proceso se inyectó nitrógeno vigilando que las burbujas no fueran percibidas por el sensor, ya que estas provocan datos erróneos de turbidez. Para lograr esto último, tanto la zona que emite el rayo de luz como la que lo percibe, se ubicaron en dirección opuesta a la de inyección de nitrógeno y por donde se observaba que éste circula.

Para terminar con el experimento se cierra la válvula de suministro de N<sub>2</sub>, se apaga el sistema de agitación y el baño, se desconectan las mangueras y se retira el líquido refrigerante de la chaqueta. Se retira la sonda, se destapa el reactor y se retira el biodiesel.

**1.3.3 Efecto de la temperatura en la curva de calibración** Para determinar la influencia de la temperatura sobre la señal de turbidimetría a una concentración constante de material particulado, se realizaron experimentos a diferentes temperaturas y bajo las condiciones de agitación e inyección de N<sub>2</sub> estipuladas para el sistema. Específicamente, se registró la turbidez del biodiesel destilado dopado con material inerte; silicagel 60 (0,063 – 0,200mm) marca MERCK, en tres cantidades (0, 46,7 y 100mg/L) a 25, 35 y 45°C. El uso del material inerte se justifica ya que no presenta fenómenos de formación de núcleos o crecimiento de éstos durante el cambio de temperatura; lo cual es posible encontrarlo con el *haze* imposibilitando la observación del efecto aislado de la temperatura sobre la señal de turbidimetría.

#### **1.4 VALIDACIÓN DEL SISTEMA**

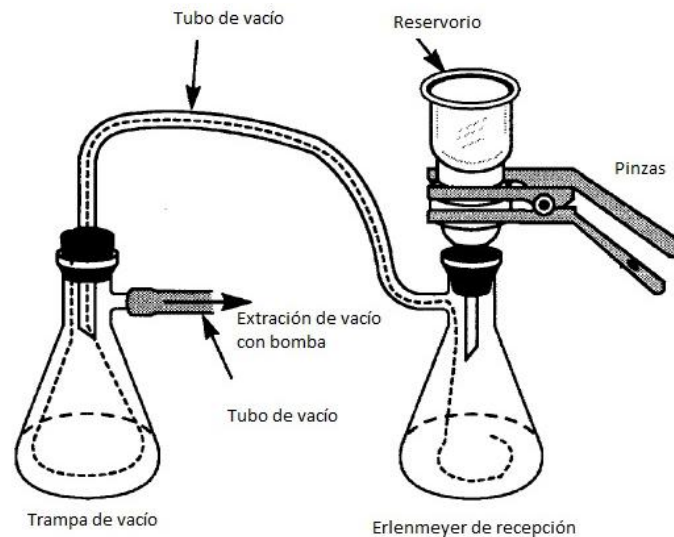
Utilizando muestras de 300ml de biodiesel de palma de diferentes lotes obtenidos de Ecoflores S.A., inicialmente se realizó la medida de turbidimetría del biodiesel estudiado (durante 15 min en lapsos de 30s), luego se procedió con la prueba CSFT propuesta por la norma ASTM D7501, usando el sistema diseñado en este estudio.

La prueba CSFT propone en una primera parte, borrar el historial térmico, es decir, eliminar cualquier traza de *haze* que pueda existir dentro del biodiesel, para esto el biodiesel se somete a 40°C durante 3 horas en atmósfera inerte. Luego del calentamiento para homogeneizarlo, el biodiesel permanece durante 24 horas a 25°C para después enfriarlo con el fin de forzarlo a formar *haze*, para lo cual el biodiesel permanece a 4°C durante 24 horas. Finalmente, un nuevo calentamiento hasta temperatura ambiente durante 4 horas homogeneiza la mezcla.

Finalizada la prueba CSFT se filtra el biodiesel según la norma (ASTM D7321, 2011) con el fin de determinar la cantidad de sólidos presentes.

De acuerdo con la norma, para filtrar el biodiesel se utiliza una membrana de fibra de vidrio de 47mm de diámetro y tamaño de poro  $0,7\mu\text{m}$ , previamente activada (para activarla se lleva al horno a  $90^{\circ}\text{C}$  en una caja de Petri semiabierta durante 30 minutos). El montaje del sistema de filtrado se muestra en la Figura 8.

**Figura 8. Sistema de filtración de biodiesel (Norma ASTM D7321).**



Para determinar la cantidad de material particulado extraído del biodiesel la membrana se lavó con n-heptano, con el fin de retirar el biodiesel presente. Finalmente, la membrana se colocó en el horno a  $115^{\circ}\text{C}$  durante 45 min con el fin de evaporar el n-heptano, se dejó enfriar y posteriormente se pesó.

## 2. ANÁLISIS Y RESULTADOS

### 2.1 PRELIMINARES

Los ensayos realizados bajo diferentes condiciones de agitación y de ubicación de la sonda de turbidimetría, permitieron concluir las características del sistema bajo las cuales se generan las mejores circunstancias para el estudio de la formación de *haze* en el biodiesel.

**2.1.1 Agitación del sistema** Las pruebas realizadas utilizando 300ml de agua empleando agitación magnética permitieron observar que el agitador al rotar en la base del reactor intervenía y perturbaba la turbidez detectada, ya que su movimiento dentro del reactor cruzaba constantemente la zona del sensor. Debido a esto la implementación de agitación magnética se descartó.

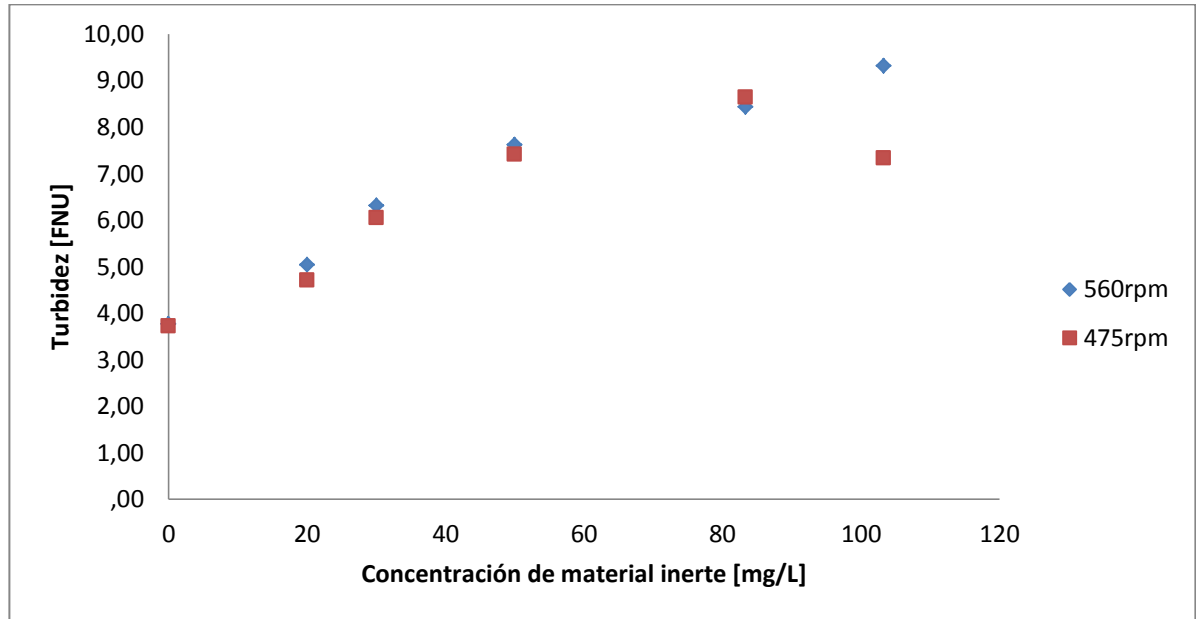
Al implementar el sistema de inyección de  $N_2$  con la manguera de 7,0cm no fue posible lograr que el gas saliera por los agujeros hechos en ésta, pues el flujo volumétrico no era suficiente. Al aumentar el flujo del gas a 0,1L/min se generaban gran cantidad de burbujas y estas alteraban la señal de turbidez, pues el sensor percibe las burbujas como a cualquier material suspendido que dispersa el haz de luz emitido por él.

Se optó por mantener el flujo de  $N_2$  a 0,04L/min a través de la manguera de 3,5cm de longitud, ya que esta posibilitaba direccionar el gas a un lugar específico y no alteraba la medición de la turbidez, evitaba la sedimentación de sólidos en dicha zona y garantizaba una atmosfera inerte, requisito para la aplicación de la norma D7501. Sin embargo, en las zonas más alejadas del suministro de  $N_2$  se

presentaban depósitos de las partículas, por lo tanto, se sugirió el uso de un agitador mecánico que mejorara la distribución de las partículas en la suspensión.

Los resultados de los ensayos con agitación mecánica a 475 y a 560rpm se muestran en la Figura 9. En dicha figura se observa la variación de la turbidez medida en FNU (Unidades Nefelométricas de Formacina, unidades que indican que la lectura se realiza con una fuente de luz infrarroja con el detector ubicado a 90°) versus la concentración de arena en el agua. Se observó que una agitación a 475rpm no era suficiente para mantener el sistema con los sólidos en suspensión homogénea, puesto que al aumentar la cantidad de arena en una concentración superior a 80mg/L de arena, esta se depositó ocasionando la disminución de la medida de turbidez, como lo representa el último valor observado en la Figura 9. Por el contrario, a una velocidad de 560rpm se percibió sedimentación en una zona determinada de la base del reactor, pero con el tiempo y el movimiento continuo del líquido los sólidos volvieron a elevarse. Adicionalmente, los valores registrados a 560rpm muestran una aproximación lineal bastante buena ( $R^2=0,9464$ ).

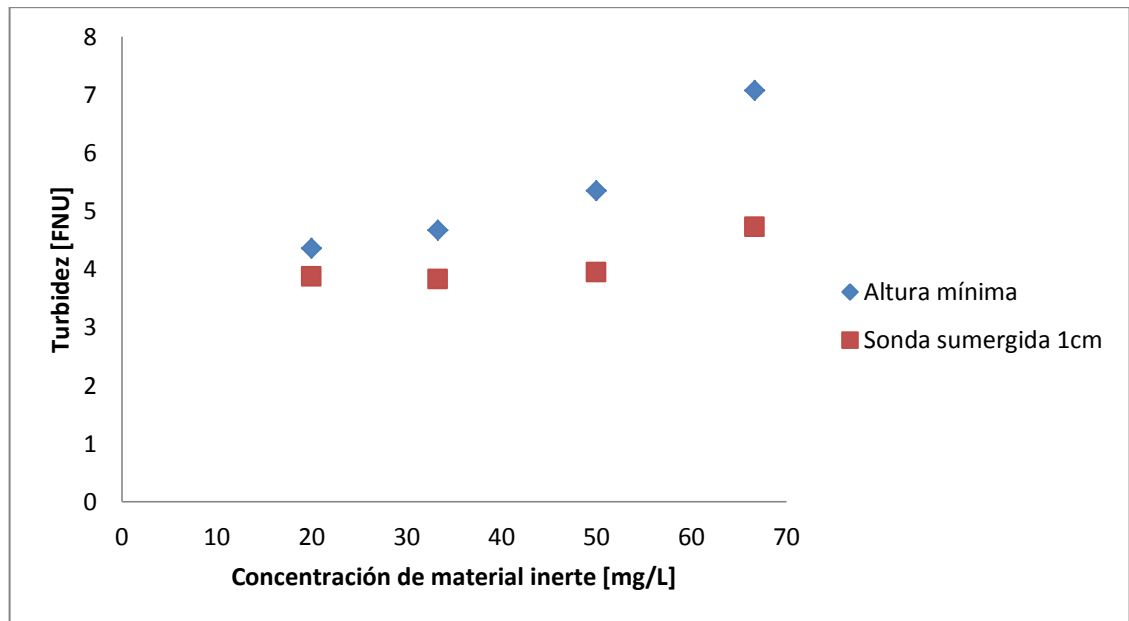
**Figura 9. Variación de la turbidez en función de la concentración de material particulado para diferentes velocidades de agitación mecánica a 475 y 560 rpm.**



**2.1.2. Ubicación de la sonda de turbidimetría** La Figura 10 presenta el valor de turbidez versus la concentración de arena en agua. Como se puede apreciar, las medidas fueron más estables cuando la altura fue la mínima (Ver Figura 5.a) puesto que a esta altura se observa una variación lineal de la señal de turbidez con el aumento de la concentración de arena en el agua. La desviación estándar observada en este registro fue de 14,1% con una muy buena aproximación a la tendencia lineal ( $R^2=0,9058$ ).

Por otro lado, al sumergir la sonda 1cm por debajo de la altura mínima se observó una significativa variación de la desviación de la señal de turbidez (desviación estándar de 47%) y una muy baja influencia de la concentración de material particulado sobre la señal de turbidez (aproximación lineal con  $R^2=0,6953$ ), como se observa en la Figura 10; permitiendo descartar esta posición.

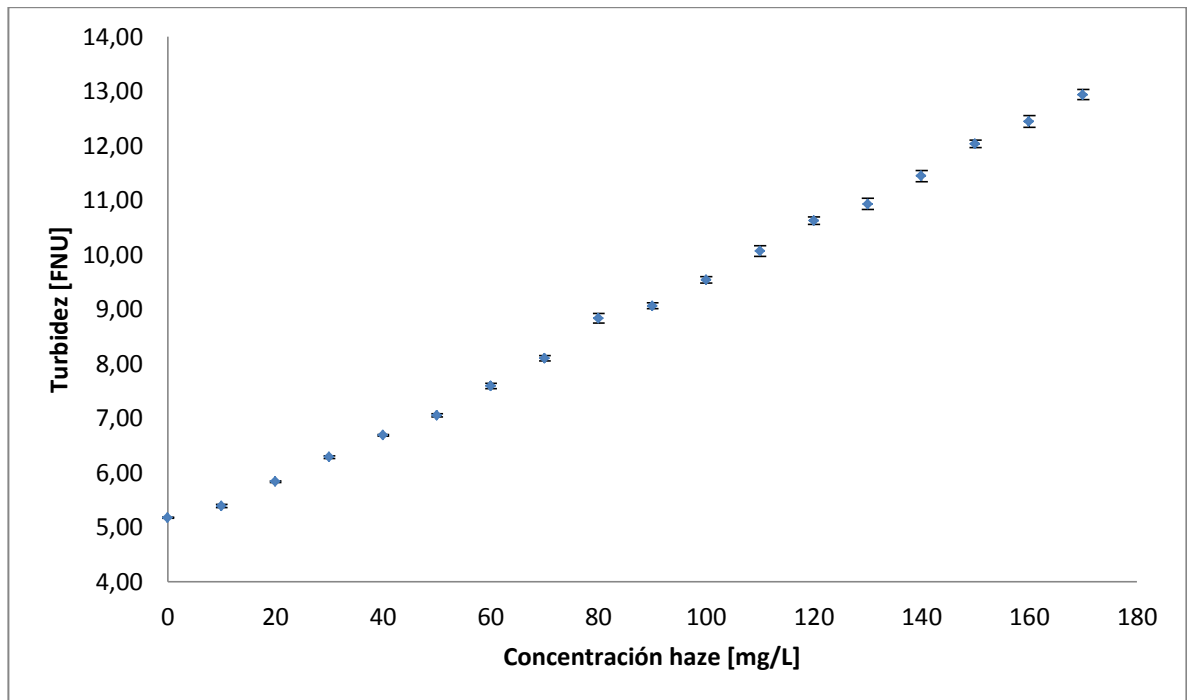
**Figura 10. Variación de la turbidez en función de la concentración de material particulado para diferentes alturas de la sonda.**



## 2.2 CURVA DE CALIBRACIÓN

En la Figura 11 se presenta la variación de la turbidez expresada en FNU versus la concentración de *haze* en el biodiesel expresada en mg/L, la cual presenta una tendencia lineal con una buena aproximación ( $R^2=0,998$ ).

**Figura 11. Curva de calibración para la determinación de la variación de la turbidez en función de la concentración de *haze*.**



La Figura 11 también presenta los intervalos de confianza al 95% de cada uno de los puntos de turbidimetría medidos, éstos varían entre  $\pm 0,1$ FNU permitiendo asegurar que la curva de calibración tiene un bajo porcentaje de incertidumbre y el diseño de la unidad provee resultados fiables. (Los datos de la curva de calibración se muestran en el ANEXO C).

La curva de calibración fue ajustada a un modelo lineal representado por la Ecuación 1.

$$FNU = 0,047 * \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ de haze} + 4,8975 \quad (1)$$

### 2.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA SEÑAL DE TURBIDEZ

Con el fin de determinar si existe un efecto de la temperatura sobre la señal de turbidez que deba ser tenido en cuenta en la curva de calibración se procedió a realizar pruebas a tres temperaturas diferentes. En la Tabla 2 se presentan los datos del promedio de turbidez a diferentes temperaturas para tres concentraciones de silicagel en biodiesel.

**Tabla 2. Turbidez registrada a 25, 35 y 45°C con diferentes cantidades de silicagel.**

Turbidez [FNU]			
Temperatura [°C]	25	35	45
Material Inerte [mg/L]			
0	5,1	5,1	5,1
47	5,8	6,0	5,8
100	6,8	6,8	6,7

La Tabla 2 muestra que el biodiesel sin silicagel (0mg/L) no presentó variación de la turbidez al aumentar la temperatura. Sin embargo, al aumentar la concentración los valores tienen una pequeña variación (0,1-0,2 FNU) comprendida dentro del rango de precisión de la sonda que es de  $\pm 0,3$ FNU. Para verificar la existencia de una posible (o no) influencia de la temperatura sobre la señal de turbidez se realizó un análisis de varianza (ANOVA) comparativo entre grupos.

Estipulando que se evalúan tres factores de temperatura (representados por  $i$  en las ecuaciones, alcanzando un valor total de factores  $k$ ) y tres niveles de concentración de silicagel (representado por  $j$ , hasta un valor de muestras  $n$ ). El análisis comienza calculando la descomposición de la variabilidad total representada por la ecuación 2:

$$(Y_{ij} - Y)^2 = (Y_{ij} - Y_i)^2 - n \sum_{i=1}^k Y_i - Y^2 \quad (2)$$

$$\text{S. C. T.} = \text{S. C. I.} - \text{S. C. E.}$$

Donde: *S. C. T.*: Suma de cuadrados total

*S. C. I.*: Suma de cuadrados Intra – Grupos

*S. C. E.*: Suma de cuadrados Entre – grupos

Se divide la descomposición de variabilidad por la varianza ( $\sigma^2$ ) (Ecuación 3):

$$\frac{\text{S.C.T.}}{\sigma^2} = \frac{\text{S.C.I.}}{\sigma^2} - \frac{\text{S.C.E.}}{\sigma^2} \quad (3)$$

En el caso de la hipótesis nula, la variabilidad entre-grupos no debe superar la variabilidad intra-grupos, así que el cociente dado por la ecuación 4 debe ser menor al factor  $F$  de cada nivel de significación ( $F_\alpha$ ):

$$F = \frac{\text{S.C.E.}}{\text{S.C.I.}} * \frac{n-k}{k-1} \quad (4)$$

Así que si  $F > F_\alpha$  los datos tienen una diferencia significativa estadísticamente. Si  $F < F_\alpha$  Se acepta la hipótesis nula, diciendo que no existe diferencia significativa.

En el análisis estadístico, cuando el valor-p de la razón-F es mayor o igual que 0,05, no existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las variables analizadas con un nivel del 95,0% de confianza. La Tabla 3 presenta los resultados del ANOVA y de la prueba F entre las medias.

**Tabla 3. ANOVA y prueba F de los datos de turbidez a diferentes temperaturas con cantidades determinadas de silicagel.**

Material inerte [mg/L]	Temperatura [°C]	Varianza	Desviación Estándar	Razón-F	Valor-P
0	25	0,0028571	0,0534522	0,47	0,6262
46,7	35	0,0028571	0,0534522	3,07	0,0914
100	45	0,0014286	0,0377964	0,8	0,4647

Como se muestra en la Tabla 3, el valor-p para las tres concentraciones analizadas es mayor a 0,05, lo que permite concluir que la medida de turbidez no se ve afectada por un cambio de temperatura. (Los análisis mostrados en la Tabla 3 fueron proporcionados por el programa STATGRAPHICS Centurion XVI).

Adicionalmente para corroborar la inexistencia de la diferencias significativas entre medias se aplicó el método de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher, cuyos resultados se presentan en la Tabla 4.

**Tabla 4. Análisis estadístico para las pruebas realizadas a diferentes temperaturas.**

Contraste	Diferencia significativa	Diferencia	+/- Límites
25 - 35	NO	-0,067	1,67024
25 - 45	NO	0,033	1,67024
35 - 45	NO	0,100	1,67024

Se observa que al comparar los datos en todas las combinaciones de temperatura posibles, nuevamente se concluye que no existe diferencia significativa entre la turbidez medida a cada una de las temperaturas en las que se realizaron las pruebas.

El LSD es un método de comparación múltiple de las medias de los datos. Tras realizar la prueba F (explicada anteriormente) se procede a realizar la comparación entre los promedios de cada muestra  $H_0: \mu_i = \mu_{i'}$  por una prueba t al nivel de significancia  $\alpha$ . (Las demás ecuaciones utilizadas para encontrar los resultados mostrados en la Tabla 4 se encuentran en el ANEXO B).

Los resultados aquí presentados permiten demostrar el uso de la unidad piloto de turbidimetría en sistemas de evaluación de la formación de haze no isotérmicos y transitorios.

## 2.4 VALIDACIÓN

La Tabla 5 muestra los datos de material particulado obtenidos por la norma D7321 y los datos predichos por el modelo ajustado a la ecuación 1.

**Tabla 5. Análisis comparativo entre la determinación del material particulado según la norma D7321 y la curva de calibración obtenida en este estudio.**

Lote de Biodiesel	Cantidad de <i>haze</i> obtenido por la prueba de filtrado [mg/L]	Cantidad de <i>haze</i> según la curva de calibración [mg/L]	Desviación [%]
Lote 1	157,7	136,2	13,5
Lote 2	104,3	93,7	10,1

Se observa en la tabla 5 que la cantidad de haze predicha usando la curva de calibración es siempre inferior al obtenido por medio de la norma, siendo la diferencia entre ellas más importante para mayores cantidades de haze filtrado, como lo confirma el porcentaje de desviación aquí calculado. Esta desviación fue

determinada como la diferencia entre las dos medidas con respecto a la medida obtenida por la norma D7321 ya que según estudios previos, (Ortiz C., 2013), la reproducibilidad de la norma es alta; el autor reporta una desviación estándar de 1,55%p a 95% de confianza.

La subestimación de la concentración de material particulado obtenida por turbidimetría podría significar que existen problemas de sedimentación dentro del sistema desarrollado en este estudio, los cuales son más importantes cuando la concentración de material particulado es mayor, y que conllevan a un cálculo de concentración en el biodiesel inferior al realmente existente. En otras palabras, se puede pensar que parte del material particulado permanece en el fondo del reactor y por lo tanto no es detectado por el turbidímetro.

### 3. CONCLUSIONES

El diseño de la unidad piloto de turbidimetría cumple los objetivos del proyecto ya que permite calcular concentraciones de *haze* en biodiesel con buena reproducibilidad (intervalos de confianza de  $\pm 0,1$ FNU en la curva de calibración). Sin embargo, el sistema subestima la cantidad de material particulado a altas concentraciones de éste, llegando a obtenerse desviaciones con la norma D7321 de hasta 13% en este estudio.

Al evaluar la turbidez respecto a la temperatura se pudo apreciar la no dependencia estadísticamente significativa entre estas variables para las concentraciones de 0, 46,7 y 100mg/L de *haze* en el biodiesel destilado. Lo que permite considerar el uso de la unidad piloto de turbidimetría en sistemas de evaluación de la formación de *haze* no isotérmicos y transitorios.

## BIBLIOGRAFÍA

ASTM D6751. (2012). Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate fuels. West Conshohocken, Pensilvania.

ASTM D7321. (2011). Standard Test Method for Particulate Contamination of Biodiesel B100 Blend Stock Biodiesel Esters and Biodiesel Blends by laboratory filtration. American Society for Testing Material.

ASTM D7501. (2012). Standard Test Method for Determination of Fuel Filter Blocking Potential of Biodiesel (B100) Blend Stock by Cold Soak Filtration Test (CSFT). American Society for Testing Material.

BAZI, W. E. (2011). Cristallisation discontinue et semi-continue de la glycine etude de l'influence d'un anti-solvant. Laboratoire de génie de procédés pour l'environnement, l'energie et la santé.

BENAVIDES, A., Benjumea, P., & Agudelo, J. (Marzo de 2008). El fraccionamiento por cristalización del biodiesel de aceite de palma como alternativa para mejorar sus propiedades de flujo a baja temperatura. Revista Fac. Ing. Univ. Antioquia.

BOHREN, C., & Huffman, D. (2004). Absorption and Scattering of Light by Small Particles. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

BONDIOLI, P., Cortesi, N., & Mariani, C. (2008). Identification and quantification of steryl glucosides in biodiesel. Proteomics, 110, 120-126.

CHUPKA, G. M., Fouts, L., & McCormick, R. L. (2012). Effect of low-level impurities on low-temperature performance properties of biodiesel. *Energy & Environmental Science*, 5, 8734-8742.

CRAWLEY, G. M., Gruy, F., & Cournil, M. (1996). In-line study of crystal fragmentation in a stirred reactor. *Chemical Engineering Science*, 51(20), 4537-4550.

DUNN, R. O. (2009). Effects of minor constituents on cold flow properties and performance of biodiesel. *ELSEVIER*, 35, 481-489.

FEDEBIOCOMBUSTIBLES. (2013). *Cifras Informativas del Sector Biocombustibles, BODIESEL DE PALMA DE ACEITE*. Bogotá.

FRIEDRICH, C., Schwarzwaldner, C., & Riema, R. (1996). Rheological and thermodynamic study of the miscible blend polystyrene/poly(cyclohexyl methacrylate). *Polyme*, 37(12), 2499-2507.

INDEPENDENT STATISTICS & Analysis US. Energy Information Administration. (2012). Total biofuels production. Washington DC.

KARMAKAR, A., Karmakar, S., & S., M. (Octubre de 2010). Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. *Bioresource technology*, 110, 7201-7210.

KIM, J. K., Yim, E. S., Jeon, C. H., & Jun, C. S. (2012). Cold performance of various biodiesel fuel blends at low temperature. *International Journal of Automotive Technology*, 13, 293-300.

LIN, H., Haagenson, D. M., & Wiesenborn, D. P. (2011). Effect of trace contaminants on cold soak filterability of canola biodiesel. *FUEL*, 90, 1771-1777.

MESA Dishington, J. (2010). Realidad y perspectivas de la agroindustria FEDEPALMA. Bogotá.

MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA. (31 de Marzo de 2008). Ministerio de minas y energía. Recuperado el 2013, de [http://www.minminas.gov.co/minminas/downloads/UserFiles/File/hidrocarburos/Bio combustible/Conpes203510.pdf](http://www.minminas.gov.co/minminas/downloads/UserFiles/File/hidrocarburos/Bio%20combustible/Conpes203510.pdf)

MOREAU, R., Scott, K., & Haas, M. (2008). The Identification and Quantification of Steryl Glucosides in Precipitates from Commercial Biodiesel. *Am Oil Chem Soc*, 85, 761-770.

MOSER, B. R. (2009). Biodiesel production, properties, and feedstocks. *In Vitro Cell.Dev.Biol.— Plant* 45, 229-266.

ONG, H. C., Mahlia, T. M., Masjuki, H. H., & Norhas, R. S. (Julio de 2011). Comparison of palm oil, *Jatropha curcas* and *Calophyllum inophyllum* for biodiesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 3501-3515.

PARSONS, T. R. (1963). Suspended organic matter in sea water. *Progress in Oceanography*, 1, 205–239.

PFALZGRAF, L., Lee, I., Foster, J., & Poppe, G. (Noviembre de 2007). The Effect of Minor Components on Cloud Point and Filterability. *Biodiesel magazine*.

RABESIAKA, M., Porte, C., Bonnin-Paris, J., & Havet, J. (2011). An automatic method for the determination of saturation curve and metastable zone width of lysine monohydrochloride. *journal of crystal growth*, 332, 75-80.

RAPHAEL, M., & Rohani, S. (1996). On-line estimation of solids concentrations and mean particle size using a turbidimetry method. *powder technology*, 89, 157-163.

SCHORSCH, C., Jones, M., & Norton, I. T. (1999). Thermodynamic incompatibility and microstructure of milk protein/locust bean gum/sucrose systems. *Food Hydrocolloids*, 13, 89-99.

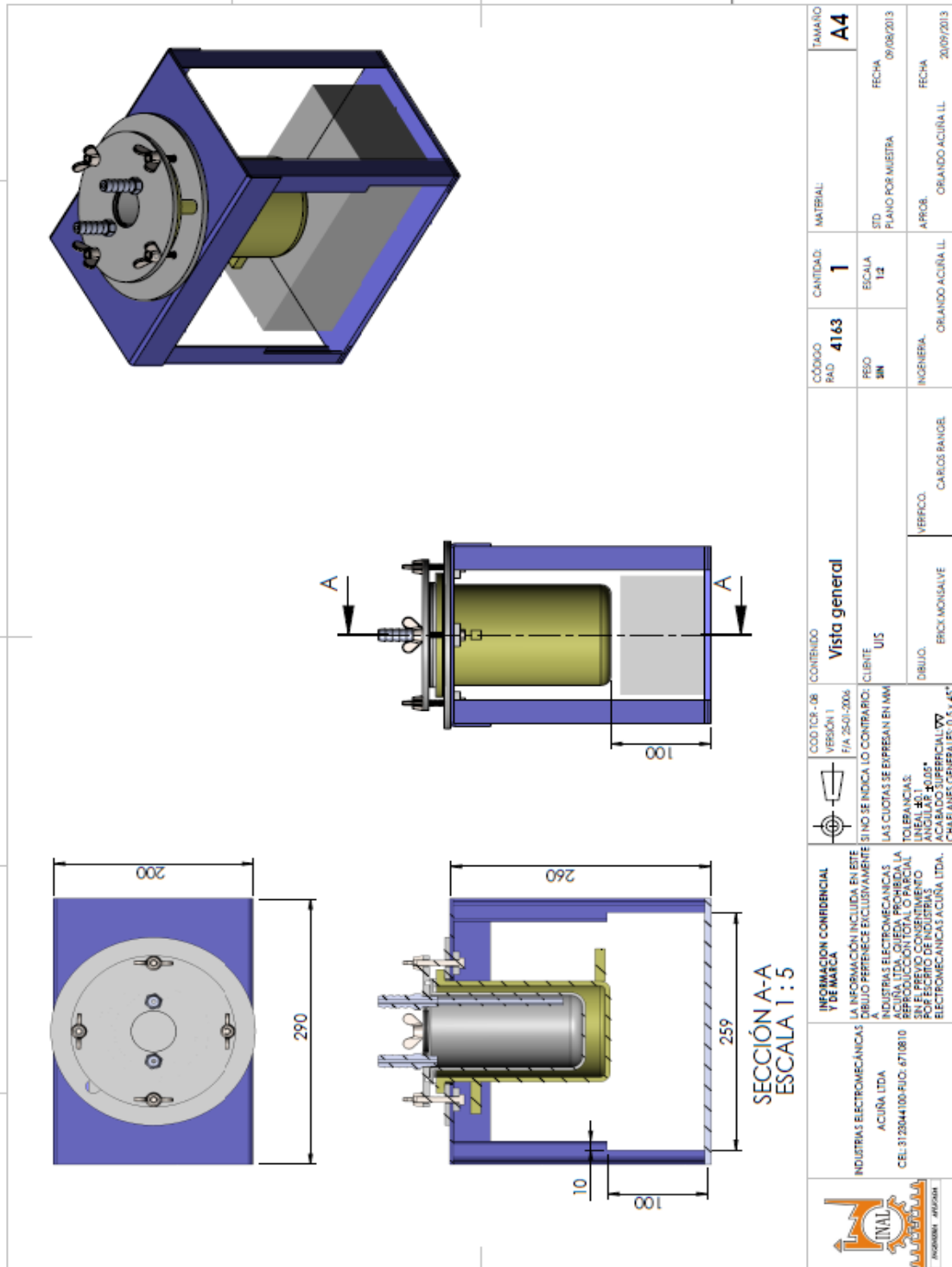
SELVIDGE C, B. S. (2007). Effect of biodiesel impurities on filterability and phase separations from biodiesel and biodiesel blends.

TANG, H., De Guzman, R. C., Salley, S. O., & Simon Ng, K. Y. (2008). Formation of Insolubles in Palm Oil-, Yellow Grease-, and Soybean Oil-Based Biodiesel Blends After Cold Soaking at 4 °C. *J Am Oil Chem Soc*, 85, 1173–1182.

ZOHREHVAND, S., Cai, R., Reuvers, B., te Nijenhuis, K., & Posthuma de Boer, A. (2005). Film formation from monodisperse acrylic latices 1. Influence of concentration and layer thickness on particle ordering. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284, 120-128.



Detalles del diseño de la base del reactor



Fuente: Industrias Acuña INAL

## ANEXO B. Descripción método LSD

La prueba de diferencia mínima significativa se realiza en dos etapas:

Etapa I: Es probar  $H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_t$  por la prueba F de tamaño  $\alpha$ , si el valor F no es significativo el análisis termina en esta etapa. En caso de que el valor F sea significativo se procede con la etapa II.

Etapa II: Se realiza la comparación entre las medias de cada muestra por la prueba t en cada nivel de significancia  $\alpha$ .

$$H_0 : \mu_i = \mu_r$$

Primero se aplica la prueba *t* de student para la diferencia entre dos medias cuando las varianzas no son diferentes:

$$t_o = \frac{\bar{y}_i - \bar{y}_r}{S_{\bar{y}_i - \bar{y}_r}}$$

Con los grados de libertad (*gl*) del cuadrado medio del error (*CME*) (en un  $gl = r(t - 1)$ , Donde *r*: número de repeticiones) y en un bloque  $gl = (r - 1)(t - 1)$ .

Esta prueba determina el valor mínimo necesario para considerar diferentes dos tratamientos y lo utiliza para comparar los diferentes pares de medias que se deseen evaluar. Los pares de medias que se comparan son los que han sido planeados antes de ejecutar el experimento, por ello es una prueba para

comparaciones planeadas. Supongamos que después de haber rechazado la hipótesis global, con base en una prueba F de análisis de varianza, se desea probar que  $H_0 : \mu_i = \mu_{i'}$ , para  $i \neq i'$ . Esto puede hacerse empleando la estadística  $t$ .

Y se rechaza la hipótesis nula  $H_0 : \mu_i = \mu_{i'}$  si

$$|\bar{y}_i - \bar{y}_{i'}| \geq t_{\alpha/2} \sqrt{CM_{EE} \sum_{i=1}^t \frac{c_i^2}{r_i}}$$

En forma general para probar cualquier  $C = \sum_i c_i \mu_i$  ( $i = 1, 2, \dots, t$ ) se plantea la hipótesis nula  $H_0 : C = 0$  y se rechaza  $H_0$  si

$$\left| \sum c_i \hat{\mu}_i \right| \geq t_{\alpha/2, \text{gl. del error}} S_{\text{contraste}} \Leftrightarrow$$

$$\left| \sum c_i \hat{\mu}_i \right| \geq t_{\alpha/2, \text{gl. del error}} \sqrt{CM_{\text{error}} \sum_{i=1}^t \frac{c_i^2}{r_i}}$$

Dónde:

$t_{\alpha/2} S_{\text{contraste}}$  = diferencia mínima significativa (DMS),

$t_{\alpha/2}$  = Percentil  $100(1 - \frac{\alpha}{2})$  de la distribución  $t$ -student con grados de libertad dados por los grados de libertad del error experimental y

$S_{\text{contraste}}$  = Desviación estándar del contraste que para el caso de la diferencia de dos medias muestrales es dado por:

$$S_{\bar{y}_i - \bar{y}_{i'}} = \sqrt{2 \frac{CME}{r}}$$

Como vemos el DMS depende del percentil  $t$  de la distribución t-Student, el  $CME$  y el número de réplicas  $r$ . Si  $r$  es grande entonces el LSD será pequeño y permitirá detectar diferencias significativas pequeñas, por otro lado si el  $CME$  aumenta para un  $r$  fijo entonces la LSD es grande y se tiende a no detectar diferencias significativas.

### ANEXO C. Datos de la curva de calibración

Haze [mg/L]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170
Prueba 1	5,2	5,2	5,8	6,3	6,7		7,3	7,8	8,3			9,6						
	5,2	5,2	5,8	6,3	6,7		7,3	7,8	8,3			9,6						
	5,3	5,2	5,8	6,3	6,7	6,9	7,3	7,8	8,3			9,6						
	5,1	5,2	5,8	6,3	6,7	6,9	7,3	7,8	8,3			9,6			10,8			12,6
	5,2	5,2	5,8	6,3	6,7	6,9	7,3	7,8	8,3		9,3	9,6	10,4		10,8		11,9	12,6
	5,2	5,3	5,8	6,3	6,7	7,0	7,3	7,9	8,4	8,8	9,3	9,6	10,4		10,8		11,9	12,6
	5,2	5,3	5,8	6,3	6,7	7,0	7,3	7,9	8,4	8,8	9,3	9,6	10,5		10,9		11,9	12,6
	5,2	5,4	5,8	6,3	6,7	7,0	7,4	7,9	8,5	8,8	9,4	9,7	10,5		10,9		12,0	12,6
	5,2	5,4	5,8	6,3	6,7	7,0	7,4	7,9	8,5	8,9	9,4	9,7	10,5	10,3	11,0		12,1	12,7
	5,2	5,4	5,8	6,3	6,7	7,0	7,4	7,9	8,5	8,9	9,5	9,8	10,5	10,3	11,0	11,7	12,1	12,7
	5,2	5,5	5,8	6,3	6,7	7,0	7,4	7,9	8,5	8,9	9,6	9,8	10,6	10,3	11,1	11,7	12,1	12,8
	5,2	5,5	5,8	6,3	6,7	7,0	7,5	7,9	8,5	8,9	9,7	9,9	10,6	10,3	11,2	11,7	12,2	12,8
	5,2	5,5	5,8	6,3	6,7	7,1	7,5	7,9	8,5	8,9	9,7	9,9	10,7	10,3	11,3	11,9	12,2	12,8
	5,2	5,5	5,8	6,3	6,7	7,1	7,5	8,0	8,5	9,0	9,7	9,9	10,7	10,4	11,3	11,9	12,3	12,9
	5,2	5,5	5,8	6,4	6,7	7,1	7,5	8,0	8,5	9,0	9,7	10,0	10,7	10,5	11,3	11,9	12,4	13,0
	5,2	5,5	5,8	6,4	6,7	7,1	7,5	8,0	8,5	9,0	9,8	10,0	10,7	10,6	11,3	11,9	12,5	13,0
	5,2	5,5	5,8	6,4	6,7	7,1	7,5	8,0	8,5	9,1	9,8	10,0	10,8	10,6	11,4	12,0	12,6	13,2
	5,2	5,5	5,8	6,4	6,7	7,1	7,5	8,0	8,6	9,1	9,8	10,1	10,9	10,8	11,5	12,1	12,7	13,3
	5,2	5,5	5,8	6,4	6,7	7,2	7,5	8,0	8,7	9,1	9,8	10,1	10,9	10,8	11,6	12,1	12,8	13,4
	5,2	5,5	5,8	6,4	6,7	7,2	7,6	8,0	8,7	9,2	9,9	10,2	10,9	10,8	11,6	12,1	12,9	13,4
	5,2	5,5	5,8	6,4	6,7	7,2	7,6	8,0	8,7	9,2		10,2	11,0	10,9	11,6	12,2	12,9	13,4

	5,2	5,5	5,8	6,4	6,7	7,2	7,6	8,0	8,8	9,2			11,0	10,9	11,6	12,2	12,9	
	5,2	5,5	5,8	6,4	6,7	7,2	7,6	8,1	8,8	9,4				10,9	11,8	12,4	12,9	
	5,2	5,5	5,8	6,4	6,7	7,2	7,6	8,1	8,9	9,4				10,9	11,9	12,5		
	5,2	5,5	5,8	6,4	6,7	7,3	7,6	8,1	8,9					11,0	11,9	12,5		
	5,2	5,5	5,8	6,4	6,7	7,3		8,1	8,9					11,1	11,9	12,6		
	5,2	5,5	5,8	6,4	6,7	7,3		8,1	8,9					11,1				
	5,2	5,5	5,8	6,4	6,7				8,9					11,5				
	5,2	5,5	5,8	6,4	6,7									11,5				
Prueba 2	5,2	5,3		6,1		6,9			8,8	8,8	9,3	10,2	10,3	10,7	12,0	11,7	12,4	12,5
	5,1	5,3		6,1	6,6	6,9	7,6		8,9	8,8	9,3	10,2	10,3	10,7	12,0	11,8	12,1	12,5
	5,2	5,3	5,8	6,1	6,6	6,9	7,6	8,1	8,9	8,9	9,3	10,2	10,3	10,7	12,0	11,8	12,1	12,6
	5,2	5,3	5,8	6,1	6,6	6,9	7,6	8,1	9,0	8,9	9,3	10,2	10,4	10,8	12,0	11,8	12,1	12,7
	5,2	5,3	5,8	6,1	6,6	6,9	7,6	8,2	9,0	8,9	9,3	10,2	10,4	10,8	11,1	11,8	12,1	12,8
	5,1	5,3	5,8	6,1	6,6	6,9	7,6	8,2	9,0	8,9	9,4	10,2	10,4	10,8	11,8	11,9	12,1	12,8
	5,2	5,3	5,8	6,1	6,6	6,9	7,6	8,2	9,0	8,9	9,4	10,3	10,4	10,9	11,8	11,9	12,2	12,8
	5,1	5,3	5,8	6,1	6,6	7,0	7,6	8,2	9,0	8,9	9,4	10,3	10,4	10,9	11,8	11,9	12,2	12,8
	5,1	5,3	5,8	6,2	6,6	7,0	7,6	8,2	9,0	8,9	9,4	10,3	10,5	10,9	11,8	11,9	12,2	12,9
	5,2	5,3	5,8	6,2	6,6	7,0	7,6	8,2	9,1	8,9	9,4	10,3	10,5	10,9	11,8	11,9	12,2	12,9
	5,2	5,3	5,8	6,2	6,6	7,0	7,7	8,2	9,1	9,0	9,4	10,4	10,5	11,0	11,7	12,0	12,3	12,9
	5,1	5,3	5,8	6,2	6,6	7,0	7,7	8,2	9,1	9,0	9,4	10,4	10,5	11,1	11,7	12,0	12,4	12,9
	5,1	5,3	5,9	6,2	6,6	7,0	7,7	8,2	9,1	9,0	9,5	10,4	10,5	11,1	11,7	12,0	12,4	13,2
	5,2	5,4	5,9	6,2	6,7	7,0	7,7	8,3	9,1	9,0	9,5	10,4	10,6	11,1	11,7	12,0	12,5	13,2
	5,2	5,4	5,9	6,2	6,7	7,0	7,7	8,3	9,2	9,1	9,5	10,4	10,6	11,1	11,6	12,0	12,6	13,2
	5,1	5,4	5,9	6,2	6,7	7,0	7,8	8,3	9,2	9,1	9,5	10,4	10,6	11,1	11,6	12,0	12,7	13,3
	5,1	5,4	5,9	6,2	6,7	7,1	7,8	8,3	9,2	9,1	9,5	10,4	10,6	11,1	11,6	12,0	12,7	13,3
	5,1	5,4	5,9	6,2	6,7	7,1	7,8	8,3	9,2	9,1	9,5	10,5	10,7	11,2	11,6	12,0	12,7	13,3
	5,1	5,4	5,9	6,2	6,7	7,1	7,8	8,3	9,2	9,2	9,6	10,5	10,7	11,2	11,5	12,0	12,7	13,3

	5,1	5,4	5,9	6,2	6,7	7,1	7,8	8,3	9,2	9,2	9,6		10,7	11,2	11,5	12,1	12,8	13,3
	5,2	5,4	5,9	6,3	6,7	7,1	7,8	8,3	9,2	9,2	9,6		10,8	11,2	11,5	12,1	12,8	13,3
	5,1	5,4	5,9	6,3	6,7	7,1	7,8	8,3	9,3	9,2	9,6		10,9	11,2	11,4	12,1	12,8	
	5,1	5,4	5,9	6,3	6,7	7,1	7,8	8,3	9,3	9,2	9,6		10,9	11,2	11,4	12,1	12,8	
	5,1	5,4	5,9	6,3	6,7	7,1	7,9	8,3	9,3	9,2	9,7		10,9	11,2	11,3	12,1	12,9	
	5,2	5,4	5,9	6,3	6,7	7,1	7,9	8,3	9,3	9,3	9,7		10,9	11,3	11,3	12,2	13,0	
	5,2	5,4	6,0	6,3	6,8	7,1	7,9	8,3	9,3	9,3	9,7		10,9	11,3	11,1	12,2	13,0	
	5,2	5,4	6,0	6,3	6,8	7,1	7,9	8,4		9,3	9,8		11,0	11,4	11,1	12,2	13,0	
	5,2		6,0	6,4	6,8	7,1		8,4		9,4	9,8		11,0	11,4	11,1	12,2	12,3	
	5,1		6,0	6,4	6,8					9,4			11,0		11,1	12,2		
	5,1			6,4						9,4			11,0			12,2		
PROMEDIO	5,2	5,4	5,8	6,3	6,7	7,1	7,6	8,1	8,8	9,1	9,5	10,1	10,6	10,9	11,4	12,0	12,4	12,9
DESVIA.																		
ESTÁNDAR	0,0482	0,0985	0,0616	0,1022	0,0515	0,1102	0,1787	0,1781	0,3251	0,1845	0,1794	0,3016	0,2257	0,3269	0,343	0,2068	0,3424	0,2902
INTERV.																		
CONF.	0,0125	0,0264	0,0163	0,0264	0,0137	0,0304	0,0503	0,0491	0,0887	0,053	0,0546	0,0965	0,0695	0,1019	0,1043	0,068	0,1095	0,0941

**ANEXO D. Registro de turbidez de lotes de biodiesel**

	Lote 1	Lote 2
	11,3	9,3
	11,3	9,3
	11,3	9,3
	11,2	9,3
	11,2	9,3
	11,3	9,3
	11,3	9,3
	11,2	9,3
	11,3	9,3
	11,3	9,3
	11,3	9,3
	11,4	9,3
	11,3	9,3
	11,2	9,3
	11,3	9,3
	11,5	9,3
	11,0	9,3
	11,2	9,3
	11,7	9,3
	11,3	9,3
	11,2	9,3
	11,3	9,3
	11,0	9,3
	11,2	9,4
	11,0	9,4
	11,2	9,4
	11,3	9,4
	11,3	9,4
	11,1	9,4
	11,3	9,4
PROMEDIO	11,3	9,3
DESVIACIÓN ESTÁNDAR	0,22	0,04
INTERVALO DE CONFIANZA	0,08	0,02

## ANEXO E Especificaciones de la sonda de turbidimetría

TURBIDITY	
Range	0.0 to 99.9 FNU; 100 to 1000 FNU
Resolution	0.1 FNU from 0.0 to 99.9 FNU 1 FNU from 100 to 1000 FNU
Accuracy	$\pm 0.3$ FNU or $\pm 2\%$ of reading, whichever is greater
Calibration	Automatic 1, 2 or 3 points at 0, 20 and 200 FNU, or custom